

Cours Atomes, ions, molécules et fonctions I

Exercices_Séance n°1_23 novembre 2012

Exercice 1

Les composés suivants sont corrects du point de vue de la connectivité, mais pas du point de vue des angles de liaisons. Complétez les structures par les atomes de H et les paires d'électrons manquantes, puis proposez une structure plus précise à l'aide du modèle VSEPR.

Une des molécules ne suit pas la règle de l'octet: laquelle? Pourquoi est-ce possible?



Acétaldehyde



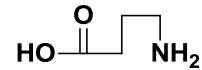
pentane



Diéthyl d'éther



dimethyl sulfoxyde



GABA

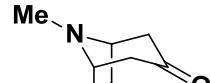
acide gamma-isobutyrique

Exercice 2

Pour les trois molécules suivantes, déterminez l'hybridation de tous les atomes. Dessinez ensuite les interactions liantes entre les orbitales pour chaque liaison (sans diagramme d'énergie!).

tetrahydrofurane
un solvant

cyclohexadiene

tropinone
un produit naturel

Exercice 3

Pour le propyne (structure ci-dessous):

- 1) Déterminer l'hybridation de tous les atomes.
- 2) Combien de types de liaisons sont présents? Lesquels?
- 3) Dessiner les interactions des orbitales et la formation d'orbitales moléculaires pour chaque type de liaison sous forme de diagramme d'énergie pour tous les types de liaisons présents dans la molécule. (Indication: une triple liaison contient 2 liaisons pi, une orientée le long de l'axe X, l'autre le long de l'axe Y).



Cours Atomes, ions, molécules et fonctions I Solutions Exercices_Séance n°1_23 novembre 2012

Exercice 1

Les composés suivants sont corrects du point de vue de la connectivité, mais pas du point de vue des angles de liaisons. Complétez les structures par les atomes de H et les paires d'électrons manquantes, puis proposez une structure plus précise à l'aide du modèle VSEPR.



Acétaldehyde



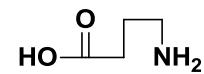
pentane



Diéthyl d'éther



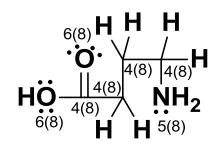
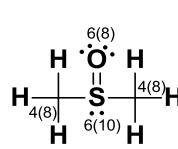
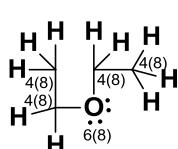
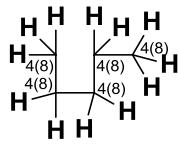
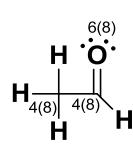
dimethyl sulfoxyde



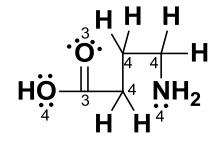
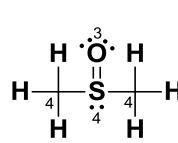
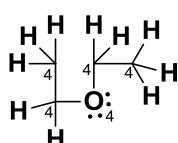
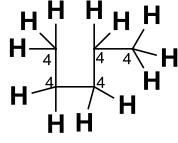
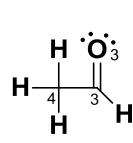
GABA

acide gamma-isobutyrique

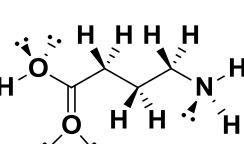
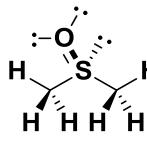
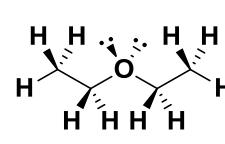
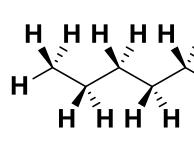
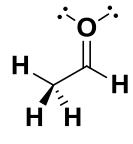
Etape 1: En utilisant les valences des atomes, ajouter les atomes d'hydrogènes et les paires d'électrons manquantes. Par convention en chimie organique, seule les atomes d'hydrogènes sur les atomes de carbones ne sont pas dessinés. Contrôler soigneusement les électrons de valence et la règle de l'octet (entre parenthèse, l'exception est l'hydrogène, qui a un électron de valence et 2 électrons pour atteindre la structure de l'hélium (non dessiné pour ne pas surcharger le dessin)). Les électrons de valence sont ceux directement lié à l'atome (les paires d'électrons et un électron de chaque liaison). Pour contrôler l'octet, les 2 électrons des liaisons sont comptés.



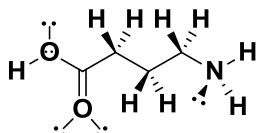
Etape 2: Compter le nombre de substituants liés à chaque atome. Attention, les paires d'électrons comptent également comme substituants! (l'hydrogène a seulement un substituant, pas dessiné pour ne pas surcharger le dessin)



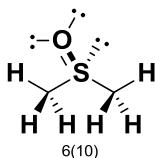
Etape 3: En utilisant le modèle VSEPR, dessiner la géométrie correcte (4 substituants = tétrahédral, 3 substituants = trigonal). La meilleure façon de limiter les répulsions électron-électron pour les longues chaînes est la structure en zig-zag ci-dessous.



Le modèle VSEPR est très intuitif et nous permet de prédire la structure correcte des molécules dans la plupart des cas. Cependant, pour l'acide gamma-isobutyrique (un neurotransmetteur très important), la prédiction n'est pas complètement correcte. En fait, le second atome d'oxygène de la structure carboxylique est trigonal, non tétrahédral. Cela signifie qu'une autre interaction domine sur les répulsions des électrons. Nous pourrons plus tard comprendre ce phénomène grâce aux structures de résonance.



Une des molécules ne suit pas la règle de l'octet: laquelle? Pourquoi est-ce possible?

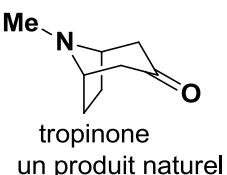


Comme déjà remarqué lors de l'étape 1, la règle de l'octet n'est pas respectée sur le soufre pour le diméthyl sulfoxyde: il y a 10 électrons! Cela est possible car le soufre appartient à la 3^{ème} rangée, pour laquelle la règle de l'octet n'est plus aussi stricte.

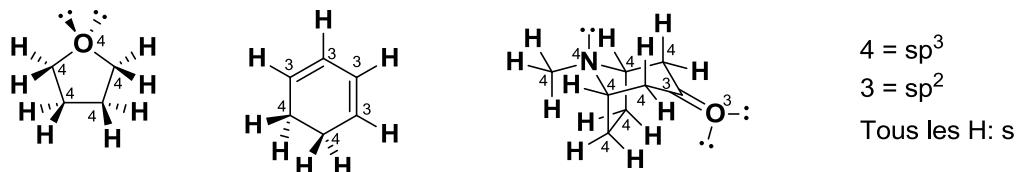
Remarque: Les 3 étapes décrites dans cet exercice sont très importantes en chimie organique et seront réutilisées pratiquement pour tous les exercices, même si elles ne seront plus décrites autant en détails.

Exercice 2

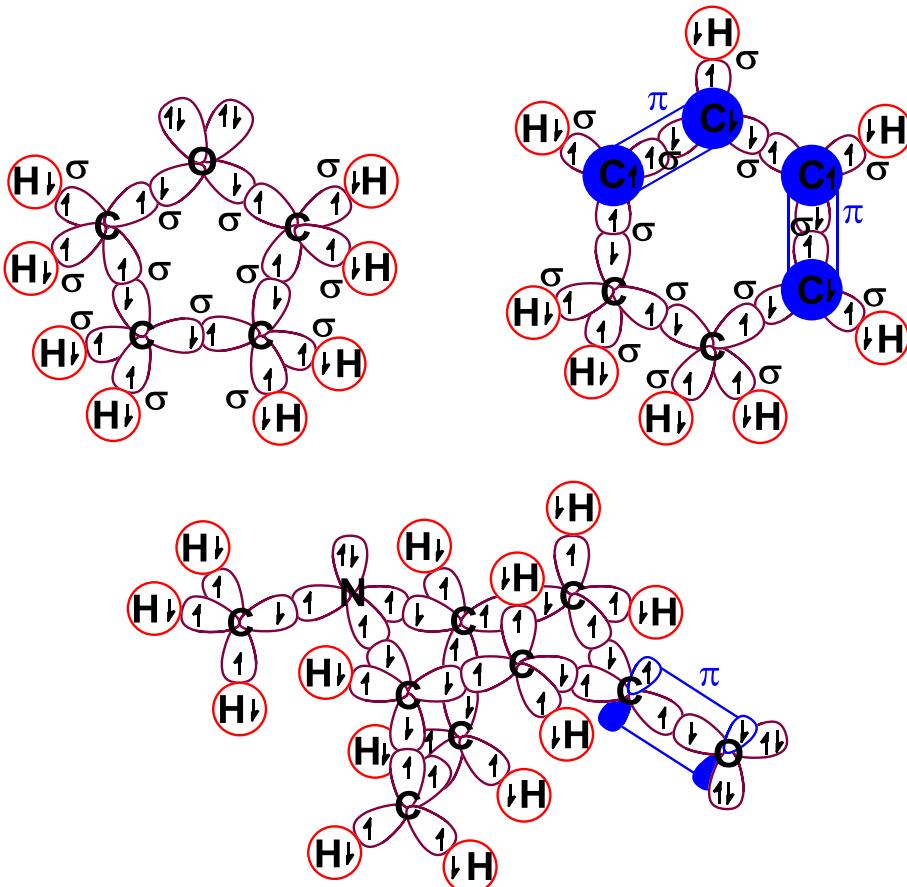
Pour les trois molécules suivantes, déterminez l'hybridation de tous les atomes. Dessinez ensuite les interactions liantes entre les orbitales pour chaque liaison (sans diagramme d'énergie!).



Etape 1: Ajouter les atomes d'hydrogènes et les paires d'électrons. Compter le nombre de substituant sur chaque atome et en déduire la géométrie et donc l'hybridation (voir exercice 1).



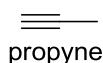
Etape 2: Déterminer l'hybridation par rapport au nombre de substituants ($1 = \text{s}$, $2 = \text{sp}$, $3 = \text{sp}^2$, $4 = \text{sp}^3$). Dessiner les orbitales et ajouter les électrons. Classer les liaisons en sigma ou pi. Pour la tropinone, toutes les liaisons sont sigma, excepté une liaison pi (le signe sigma est omis pour ne pas surcharger le dessin).



Exercice 3

Pour le propyne (structure ci-dessous):

- 1) Déterminer l'hybridation de tous les atomes.
- 2) Combien de types de liaisons sont présents? Lesquels?
- 3) Dessiner les interactions des orbitales et la formation d'orbitales moléculaires pour chaque type de liaison sous forme de diagramme d'énergie pour tous les types de liaisons présents dans la molécule. (Indication: une triple liaison contient 2 liaisons pi, une orientée le long de l'axe X, l'autre le long de l'axe Y).

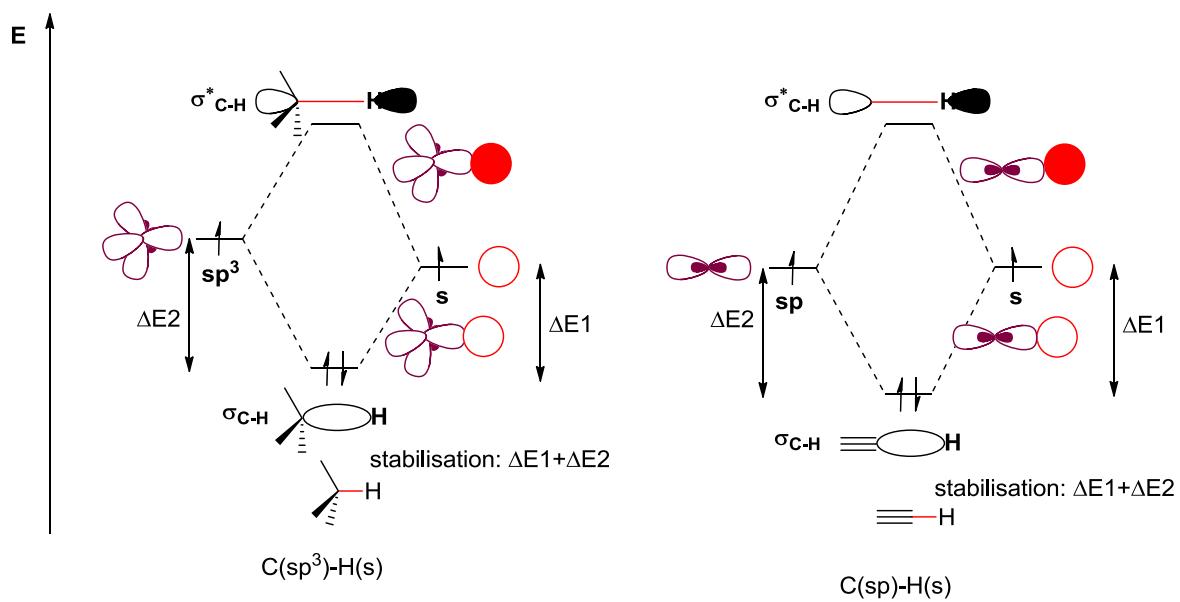
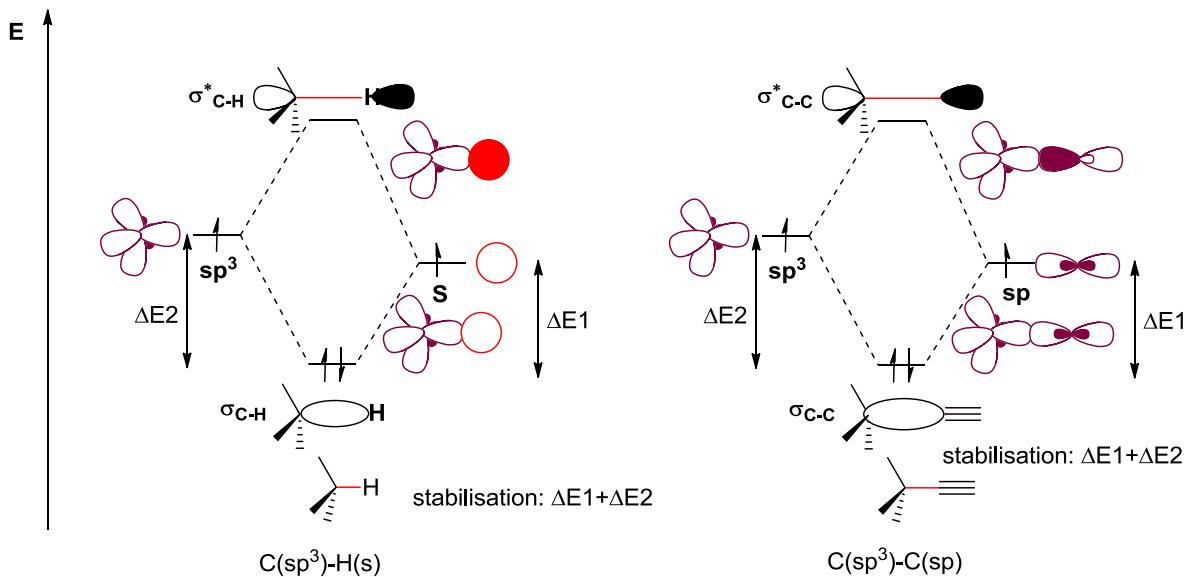


1)

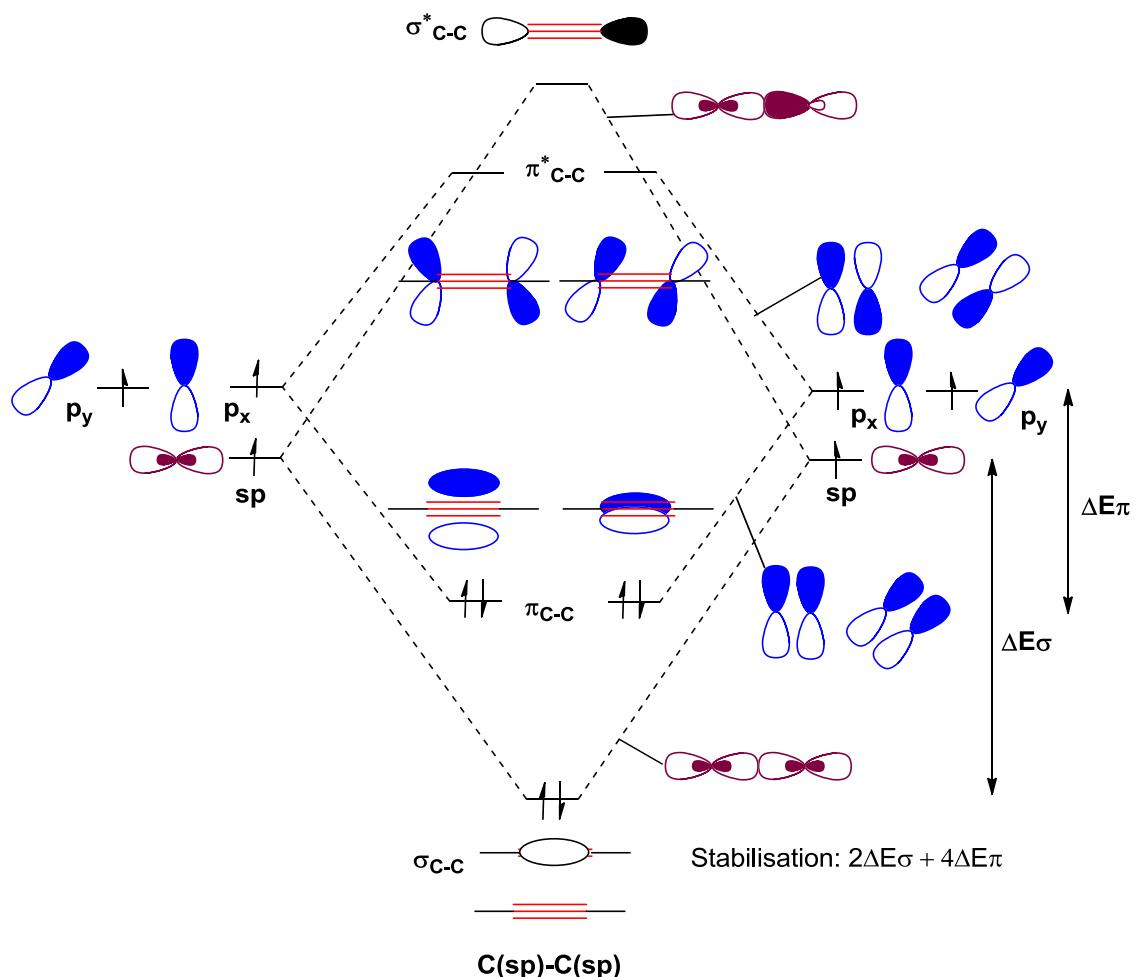


2) Il y a 4 types de liaisons: 3 liaisons simples: C(sp)-H(s), C(sp)-C(sp³) et C(sp³)-H(s) et une liaison triple: C(sp)-C(sp).

3) A remarquer tout d'abord pour les énergies: C est plus électronégatif que H, mais de peu. s est plus électronégatif (plus bas en énergie) que p. Donc on peut dire que H(s) est plus haut que C(s), et que pour C les énergies sont: C(sp³)>C(sp²)>C(sp). Comparer H(s) aux orbitales C(sp^x) ou p est plus difficile (même énergie ou légèrement plus haut/bas seront acceptés).



Pour pouvoir mieux comparer, la liaison C(sp^3)-H(s) a été redessinée. Les dessins restent très qualitatifs.



Pour élaborer la triple liaison, il faut procéder comme pour la double liaison vue en cours et rajouter un système pi orthogonal au premier. Cela donne deux orbitales moléculaires pi au-dessus/dessous et devant/derrière de la liaison, qui ont la même énergie. Il est également important de se rappeler que l'interaction des orbitales de symétrie pi donne un gain en énergie plus faible, car la superposition géométrique des orbitales est moins bonne que dans le cas des liaisons sigma.

Cours Atomes, ions, molécules et fonctions I

Exercices_Séance n°2_30 novembre 2012

Exercice 1

Composés chlorés du méthane: Le méthane et ses composés chlorés ont les points d'ébullition suivants: méthane: CH_4 , -164 °C, chlorométhane: CH_3Cl , -24 °C, dichlorométhane: CH_2Cl_2 , 40 °C, chloroforme: CHCl_3 , 61 °C et tétrachlorométhane: CCl_4 , 76 °C.

1) Analyser les différents types de liaisons en utilisant les charges partielles et les orbitales. Dessiner les diagrammes d'énergie pour tous les types de liaisons présentes et comparer les énergies des différentes orbitales. Analyser finalement la polarité globale des molécules en utilisant les vecteurs obtenus en analysant la polarité des liaisons.

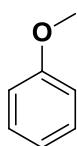
2) Essayer de rationaliser les points d'ébullition observés en utilisant votre analyse.

Exercice 2

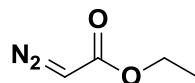
Pour les molécules suivantes, dessiner les structures de résonance les plus importantes. Déterminer l'importance relative des structures de résonance dessinées. Finalement, déterminer les positions électrophiles et nucléophiles des molécules en vous basant sur vos structures de résonance, les charges partielles et l'électronégativité des atomes. Indication: les structures de résonances demandant la rupture d'une liaison sigma peuvent être négligées, sauf si la différence d'électronégativité est très grande (> 1.2). Cette remarque est aussi valable pour l'exercice 3.



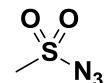
un énolate



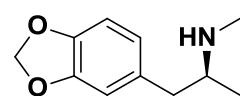
l'anisole



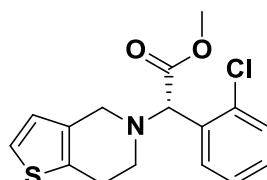
un diazo



un azoture
(azide)



MDMA (3,4-methylenedioxymethylamphetamine)
(plus connu sous le nom d'ecstasy)



Plavix
Un médicament contre les
problèmes cardiaques
(anticoagulant)

Exercice 3

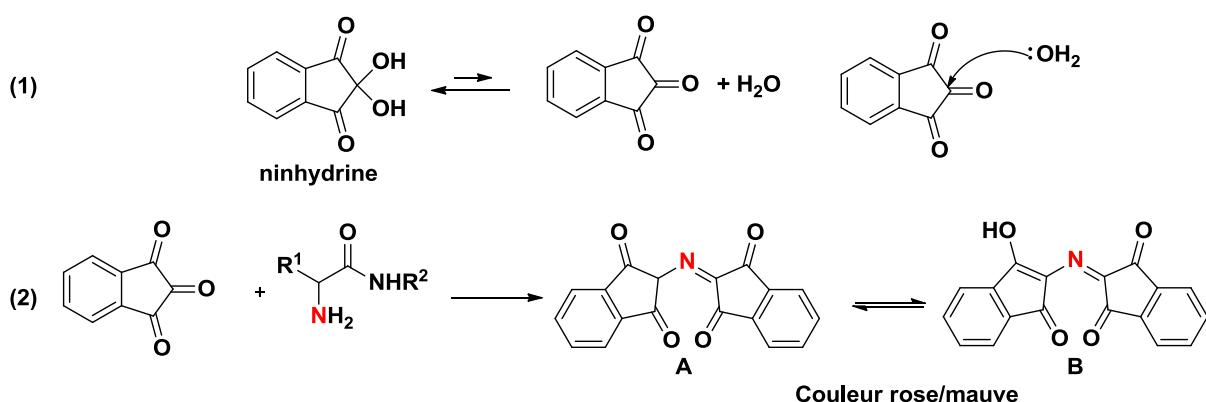
La ninhydrine est une molécule très utile, car elle réagit avec les protéines pour donner une couleur rose/mauve très intense. C'est donc un des réactifs utilisés pour révéler les empreintes digitales.

1) La ninhydrine est en équilibre avec sa forme déshydratée (= sans eau) qui contient trois groupes carbonyles (cétones, équation 1). Dessinez les structures de résonance importantes et déterminer les charges partielles pour la ninhydrine et sa forme déshydratée. Utiliser votre analyse pour justifier pourquoi l'eau attaque la position indiquée. Cette réaction avec l'eau est très favorisée en comparaison avec des cétones plus simples, comme l'acétone. Pourquoi?

2) La forme tricétone de la ninhydrine réagit ensuite avec un groupe amine sur les acides aminés des protéines. Le mécanisme est complexe et sera vu plus tard en chimie organique. On obtient finalement un mélange de deux molécules **A** et **B**, en équilibre l'une avec l'autre (équation 2). Laquelle des deux molécules aura le plus de structures de résonance importantes? Justifier brièvement (Il n'est pas nécessaire de dessiner toutes les possibilités, pour l'une des molécules, cela pourrait prendre pas mal de temps).

Question annexe (pas matière d'examen, mais intéressant...)

Laquelle des deux molécules est responsable pour la couleur observée? (Indication: La couleur provient de l'interaction des molécules avec la lumière visible: un photon est absorbé pour déplacer un électron de l'orbitale HOMO à l'orbitale LUMO. Les photons qui font partie de la lumière visible ne peuvent être absorbés que si l'HOMO et la LUMO sont très proches en énergie. Cela arrive en particulier si les électrons peuvent être délocalisés sur un grand nombre d'orbitales/atomes. La réponse correcte est donc la molécule ou vous pouvez dessiner des structures de résonance incluant le plus grand nombre d'atomes.)

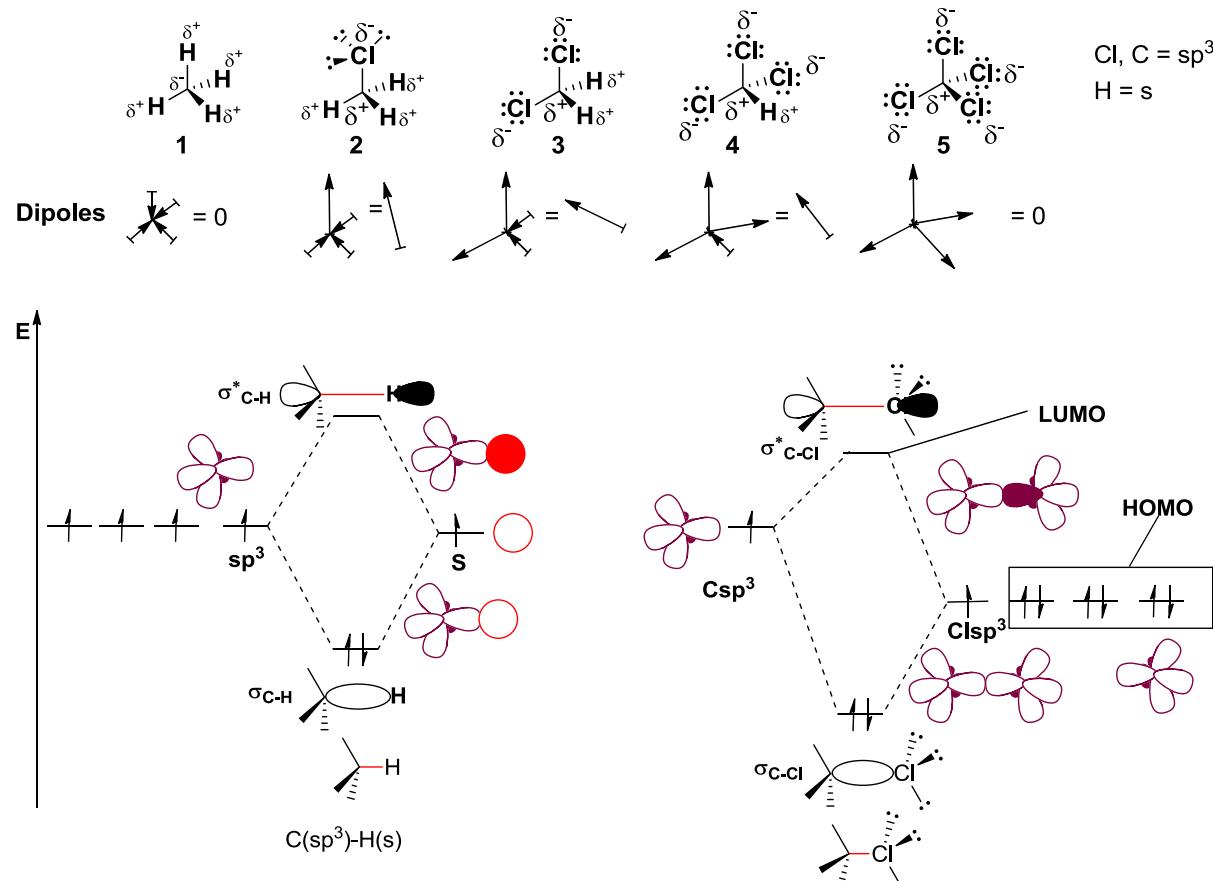


Cours Atomes, ions, molécules et fonctions I
Exercices Séance n°2_30 novembre 2012- Solutions

Exercice 1

Composés chlorés du méthane: Le méthane et ses composés chlorés ont les points d'ébullition suivants: méthane: CH_4 , -164 °C, chlorométhane: CH_3Cl , -24 °C, dichlorométhane: CH_2Cl_2 , 40 °C, chloroforme: CHCl_3 , 61 °C et tétrachlorométhane: CCl_4 , 76 °C.

1) Analysez les différents types de liaisons en utilisant les charges partielles et les orbitales. Dessinez les diagrammes d'énergie pour tous les types de liaisons présentes et comparer les énergies des différentes orbitales. Analysez finalement la polarité globale des molécules en utilisant les vecteurs obtenus en analysant la polarité des liaisons.

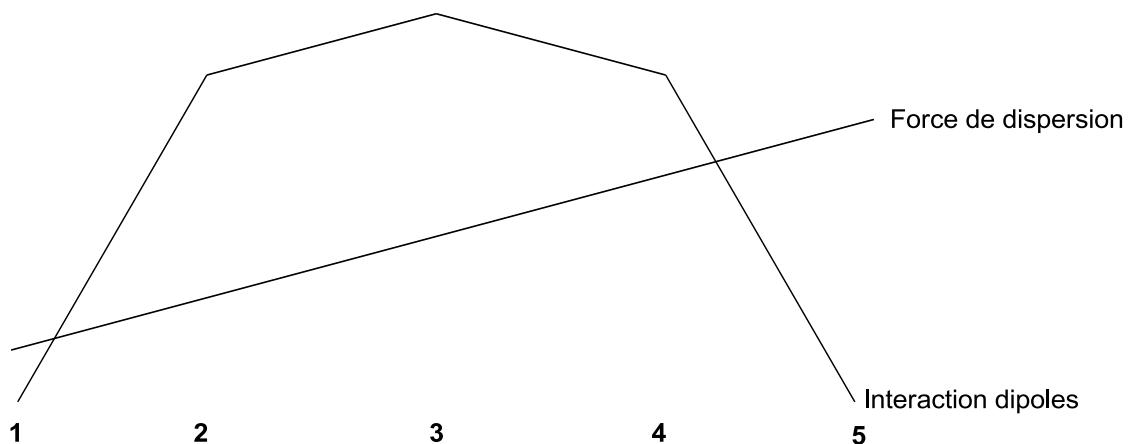


En utilisant la notation de Lewis et les électronegativités des atomes ($\text{H} = 2.2$, $\text{C} = 2.5$ et $\text{Cl} = 3.2$), on obtient les charges partielles indiquées. Tous les atomes de carbone et de chlore ont 4 substituants et sont donc hybridés sp^3 (l'orientation des paires d'électrons sur le chlore n'est dessinée qu'une fois,

pour ne pas surcharger le dessin). La polarisation est plus forte entre le chlore et le carbone ($\Delta EN = 0.7$) qu'entre le carbone et l'hydrogène ($(\Delta EN = 0.3)$). Cela permet d'estimer la taille des dipôles et de faire leur addition vectorielle. On remarque alors que les molécules **1** et **5** sont apolaires.

Avec le modèle des orbitales, il faut d'abord déterminer la géométrie des orbitales: s pour H, sp^3 pour C et Cl (4 substituants). L'énergie s'obtient ensuite par rapport à l'électronégativité: les atomes électronégatifs sont plus bas en énergie. De plus, les orbitales contenant le plus de caractère s sont plus basses en énergie. Ces deux effets se compensent lorsque l'on compare C(sp^3) et H(s): les deux orbitales sont très proches en énergie. Par contre, Cl(sp^3) est nettement plus bas en énergie que C(sp^3). Le diagramme d'énergie permet alors d'identifier la paire d'électron la plus nucléophile correspondant à l'HOMO: ce sont les paires d'électrons sur le chlore. L'orbitale vide la plus basse en énergie (LUMO) est l'orbitale σ^*_{C-Cl} , ce qui indique la position électrophile de la molécule sur le carbone chargé partiellement positif. Par conséquent, l'analyse des orbitales permet d'arriver aux mêmes conclusions que la notation de Lewis pour cet exemple relativement simple.

2) Essayer de rationaliser les points d'ébullition observés en utilisant votre analyse.



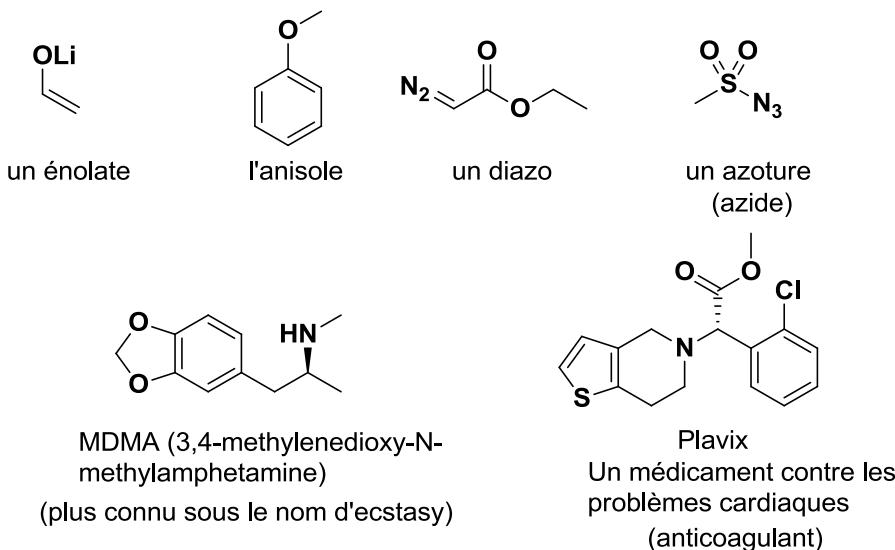
Pour rationaliser le point d'ébullition, il ne faut plus considérer les liaisons entre les atomes, mais bien les interactions entre les molécules. Deux interactions sont importantes:

- Les forces de dispersion (London, Van der Waals) qui augmentent avec la surface des molécules, donc avec la taille des atomes qui la compose. Ces forces augmentent progressivement avec l'introduction d'atomes de chlore en passant de **1** à **5**.
- Les interactions dipolaires, qui ne sont possibles qu'entre molécules polarisées: **2**, **3** et **4**.

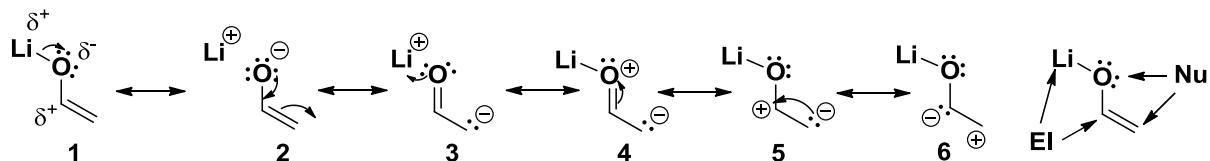
La somme des deux effets donne le résultat observé: Une augmentation très forte du point d'ébullition en passant de **1** à **2**, puis une augmentation plus faible, puis finalement une augmentation très faible en passant de **4** à **5**, comme nous perdons les interactions dipolaires.

Exercice 2

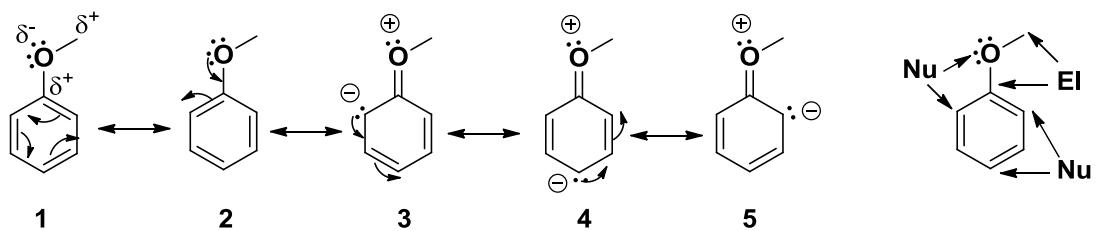
Pour les molécules suivantes, dessiner les structures de résonance les plus importantes. Déterminer l'importance relative des structures de résonance dessinées. Finalement, déterminer les positions électrophiles et nucléophiles des molécules en vous basant sur vos structures de résonance, les charges partielles et l'électronégativité des atomes. Indication: les structures de résonances demandant la rupture d'une liaison sigma peuvent être négligées, sauf si la différence d'électronégativité est très grande (> 1.2). Cette remarque est aussi valable pour l'exercice 3.



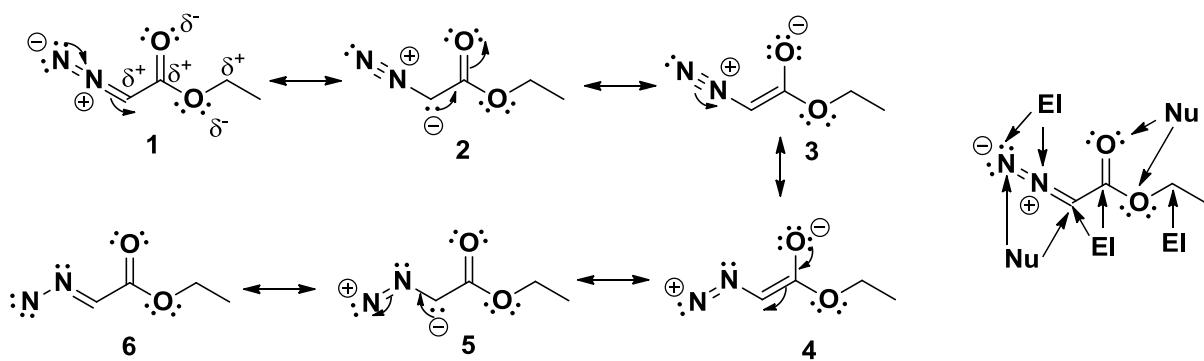
Les positions nucléophiles/électrophiles correspondent aux charges partielles, à l'électronégativité des atomes et aux charges formelles dans les structures de résonances.



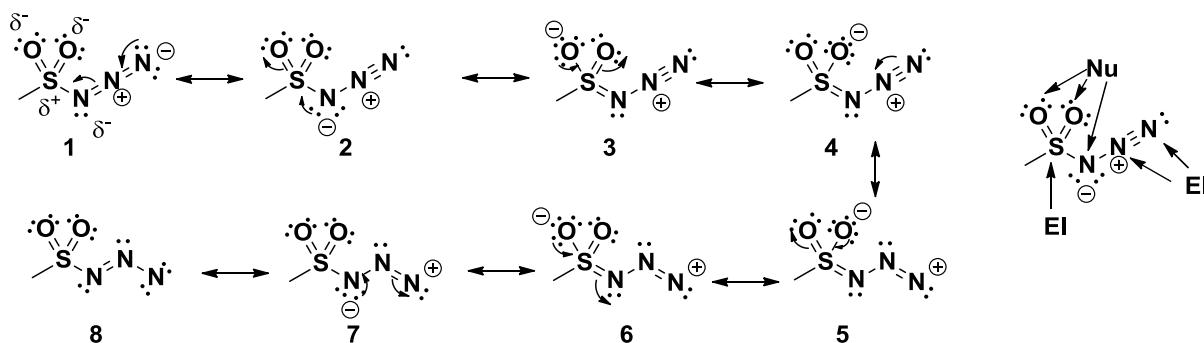
Importance: **1≈2 > 3≈4 > 5 > 6.** En règle générale, **1** est favorisé, car il n'y a pas de charges formelles. Cependant, dans ce cas particulier, la structure **2** est pratiquement aussi importante, car la liaison est très polarisée (ΔEN (O/Li) = 2.5!). Les structures **3** et **4** sont moins importantes, car elles ont une charge formelle négative sur le carbone, qui est moins électronégatif, mais elles nous indiquent une seconde position nucléophile, qui n'aurait pas été évidente avec les charges partielles uniquement. Les structures **5** et **6** sont encore moins importantes, car elles n'ont pas un nombre maximal d'octets. La structure **6** est la moins importante de toute, car elle place la charge formelle négative à côté de la charge partielle négative de l'oxygène (répulsion électrostatique). La question laquelle des positions est la plus nucléophile est difficile: l'oxygène négatif est plus représenté, car la structure de résonance est plus importante, mais la paire d'électrons est plus réactive sur le carbone (moins électronégatif, donc plus haut en énergie). Cette question sera étudiée en détail pour les chimistes en 2^{ème} année.



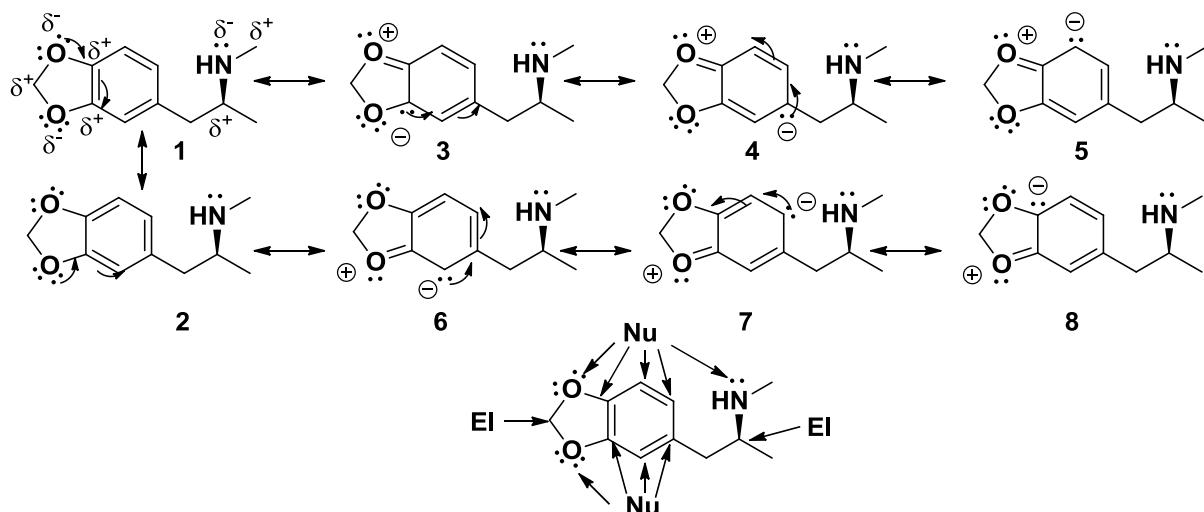
Importance: **1=2 > 3=4≈5.** **1** et **2** sont favorisés et identiques car ils ne contiennent pas de charges formelles. **3,4,5** nous permettent d'identifier d'autres positions nucléophiles. **3-5** sont très proches en importance, mais pas identiques. Même si l'oxygène a une charge formelle positive sur certaines structures de résonance, l'effet de nucléophilie des paires d'électrons libres domine dans ce cas (et dans tous les cas similaires dans les exemples suivants).



Importance: **3>1>>2>6>4>5** Il n'est pas possible de dessiner les diazo sans charges formelles en préservant l'octet. Les structures **1-3** sont plus importantes car tous les atomes atteignent l'octet. Sur les structures **4 -6**, un des azotes n'a que 6 électrons. La classification à l'intérieur des 2 groupes se fait ensuite en rapport avec l'électronégativité de l'atome su lequel se trouve la charge négative ($O>N>C$). **6** est favorisé par rapport à **4-5**, car il n'y a pas de charges partielles. De nombreuses autres structures de résonances auraient été possibles, mais seulement avec 4 charges formelles: leur importance aurait donc été faible. Avec cette analyse, nous arrivons au résultat surprenant que certains atomes peuvent être à la fois nucléophile et électrophile, ce qui est en effet le cas!



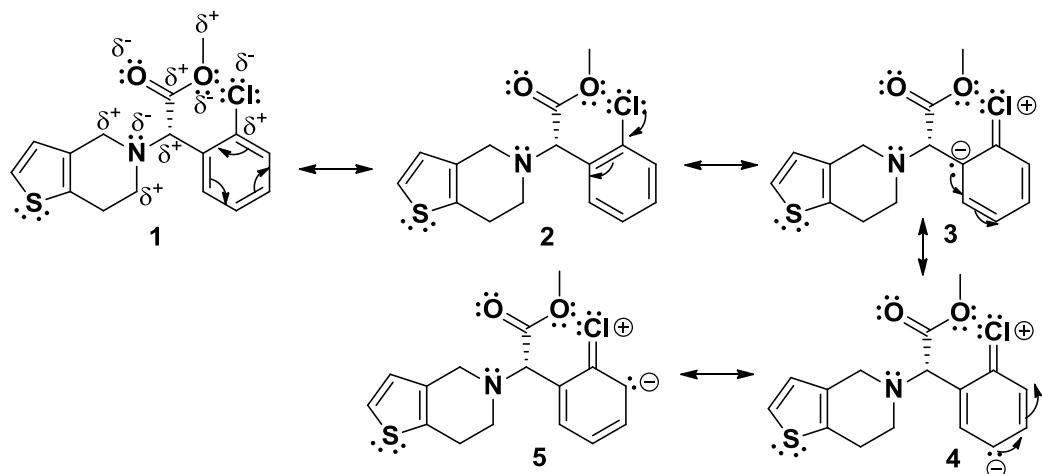
Importance: **3=4>1≈2>>8>5=6>7** Il n'est pas possible de dessiner les azotures sans charges formelles en préservant l'octet. Les structures **1-4** sont plus importantes car tous les atomes atteignent l'octet. Sur les structures **5-8**, un des azotes n'a que 6 électrons. La classification à l'intérieur des 2 groupes se fait ensuite en rapport avec l'électronégativité de l'atome su lequel se trouve la charge négative ($O>N$). **8** est favorisé par rapport à **5-7**, car il n'y a pas de charges partielles. De nombreuses autres structures de résonances auraient été possibles, mais seulement avec 4 charges formelles: leur importance aurait donc été faible.



Importance: **1=2>3≈4≈5≈6≈7≈8**. **3-8** sont très proches en importance, mais pas identiques. Un résultat intéressant des 2 atomes d'oxygènes est que tous les carbones du cycle benzène sont nucléophiles. Les atomes adjacents aux atomes d'oxygènes un peu moins, à cause des charges partielles positives.

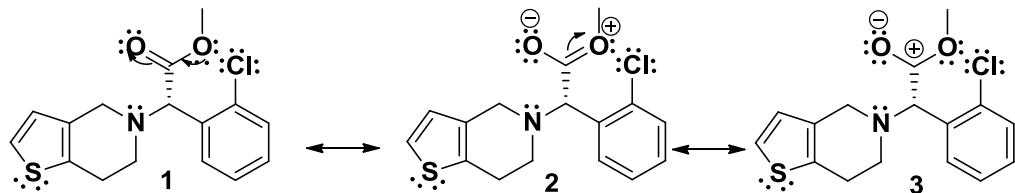
Pour le Plavix, molécule plus grosse, le mieux est d'analyser séparément les 3 systèmes ayant des structures de résonances: le cycle benzène, l'ester et l'hétérocycle (composé cyclique contenant un hétéroatome, dans ce cas un thiophène avec du soufre)

1) Benzène



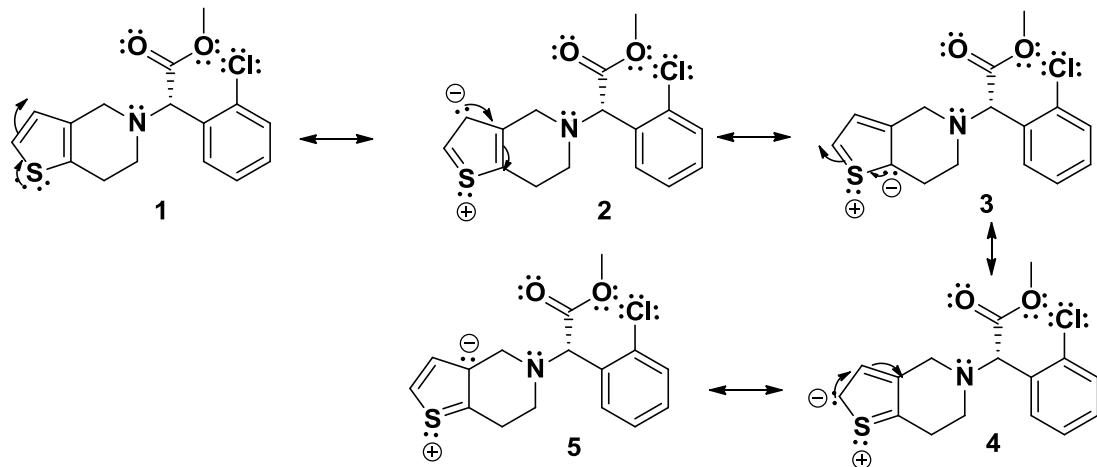
Importance: **1=2>>3≈4≈5**. Basé sur les charges formelles. **3-5** sont très proches en importance, mais pas identiques. En tenant compte de la forte électronégativité de Cl, les structures de résonances **3-5** sont moins importantes que pour les précédents exemples.

2) Ester:



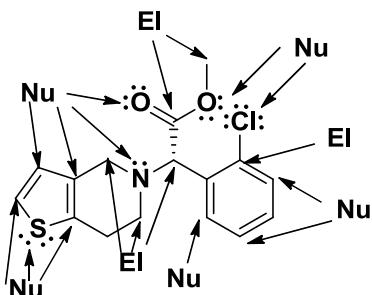
Importance: **1>>2>3**. Basé sur les charges formelles. **3** a moins d'octets/liaisons que **2**.

3) Hétérocycle (thiophène)



Importance: **1 > 2 ≈ 3 ≈ 4 ≈ 5.** Basé sur les charges formelles. **2-5** sont très proches en importance, mais pas identiques. Les structures de résonances nous indiquent que le thiophène est un hétérocycle nucléophile.

A la fin de l'analyse, nous pouvons déterminer les positions nucléophiles et électrophiles:



Exercice 3

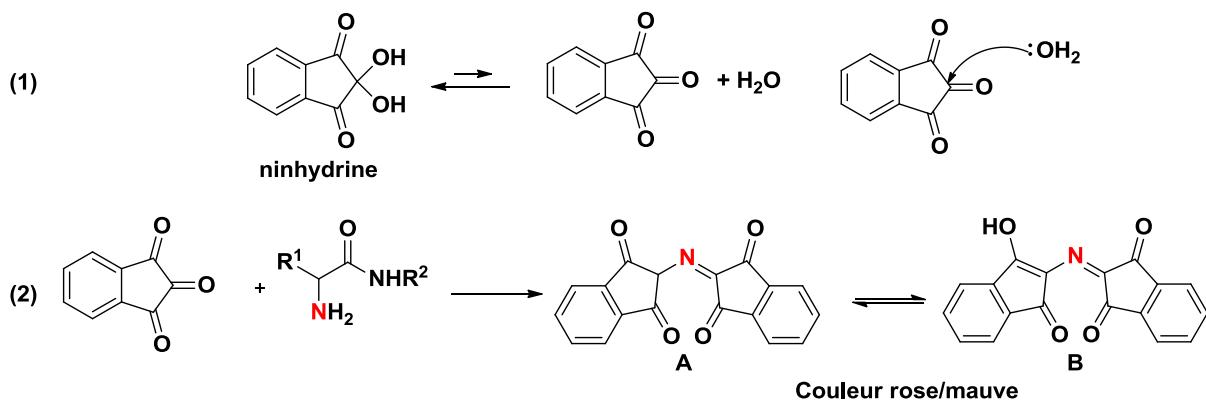
La ninhydrine est une molécule très utile, car elle réagit avec les protéines pour donner une couleur rose/mauve très intense. C'est donc un des réactifs utilisés pour révéler les empreintes digitales.

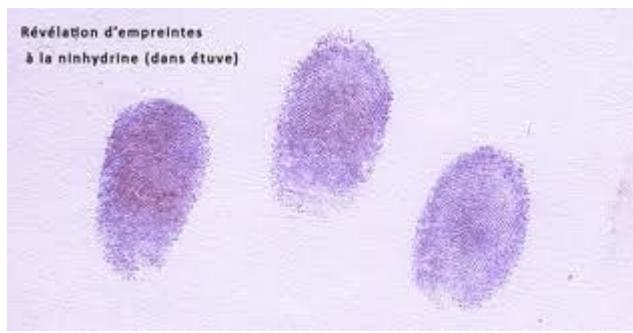
1) La ninhydrine est en équilibre avec sa forme déshydratée (= sans eau) qui contient trois groupes carbonyles (cétones, équation 1). Dessinez les structures de résonance importantes et déterminer les charges partielles pour la ninhydrine et sa forme déshydratée. Utiliser votre analyse pour justifier pourquoi l'eau attaque la position indiquée. Cette réaction avec l'eau est très favorisée en comparaison avec des cétones plus simples, comme l'acétone. Pourquoi?

2) La forme tricétone de la ninhydrine réagit ensuite avec un groupe amine sur les acides aminés des protéines. Le mécanisme est complexe et sera vu plus tard en chimie organique. On obtient finalement un mélange de deux molécules **A** et **B**, en équilibre l'une avec l'autre (équation 2). Laquelle des deux molécules aura le plus de structures de résonance importantes? Justifier brièvement (Il n'est pas nécessaire de dessiner toutes les possibilités, pour l'une des molécules, cela pourrait prendre pas mal de temps).

Question annexe (pas matière d'examen, mais intéressant...)

Laquelle des deux molécules est responsable pour la couleur observée? (Indication: La couleur provient de l'interaction des molécules avec la lumière visible: un photon est absorbé pour déplacer un électron de l'orbitale HOMO à l'orbitale LUMO. Les photons qui font partie de la lumière visible ne peuvent être absorbés que si l'HOMO et la LUMO sont très proches en énergie. Cela arrive en particulier si les électrons peuvent être délocalisés sur un grand nombre d'orbitales/atomes. La réponse correcte est donc la molécule ou vous pouvez dessiner des structures de résonance incluant le plus grand nombre d'atomes.)

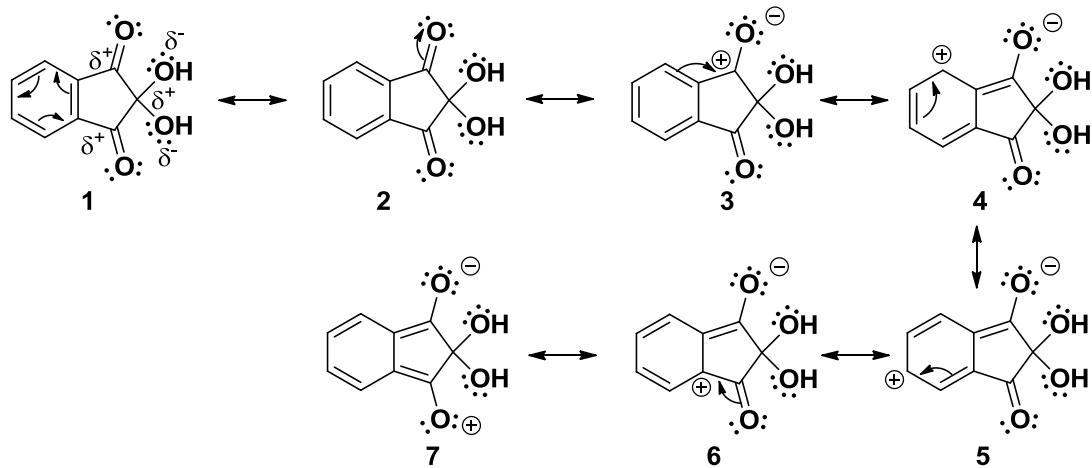




Solutions:

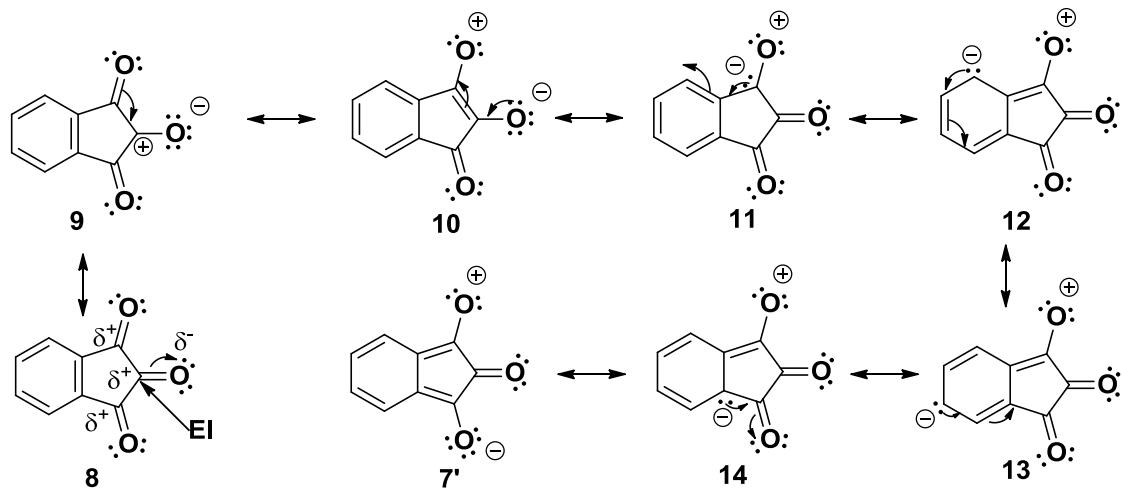
1)

Ninhydrine



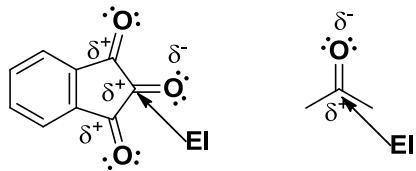
Importance **1=2>>3-6** (charges + sur C, charges - sur O) > **7** (charges + sur O, charge - sur O), selon l'électronégativité (O>C). Les structures de résonances obtenues en partant de l'autre groupe cétone sont identiques à celles dessinées, à cause de la symétrie de la molécule.

Ninhydrine déshydratée:



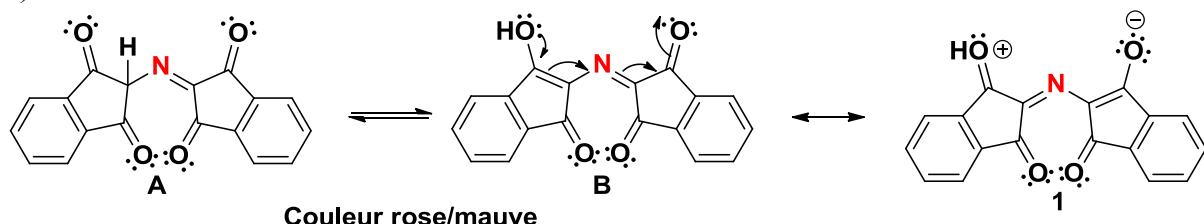
Aux structures dessinées viennent s'ajouter les structures **2'-7'** comme dessinées pour la ninhydrine. Importance: **8=2'>>3'-6'≈9** (charges + sur C, charges - sur O) > **7'≈10** (charges + sur O, charge - sur O) > **11-14** ((charges + sur O, charges - sur C), selon l'électronégativité (O>C)).

La réactivité plus grande de la cétone centrale peut s'expliquer par le fait des 2 charges partielles positives adjacentes qui rendent la position plus électrophile ou par le fait que les structures de résonance stabilisant la charge formelle dans **9** sont moins favorable que pour **3'**, car elles contiennent toutes des charges formelles en désaccord avec l'électronégativité.



Les charges partielles permettent d'expliquer la réactivité plus grande de la ninhydrine déshydratée par rapport à l'acétone, qui n'a pas de charges partielles positives adjacentes.

2)



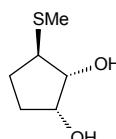
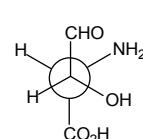
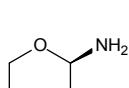
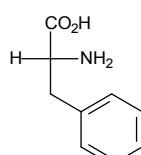
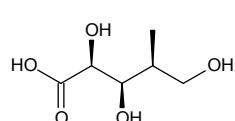
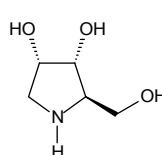
La molécule **B** aura plus de structures de résonance, car les deux systèmes pi ne sont pas séparés par un centre sp^3 , ce qui permet des structures de résonance supplémentaires comme **1**.

En conséquence, **B** est responsable pour la couleur très intense: les électrons sont mieux délocalisés, l'HOMO et la LUMO sont plus proches et leur différence d'énergie est maintenant dans le domaine de la lumière visible.

Cours Atomes, ions, molécules et fonctions I

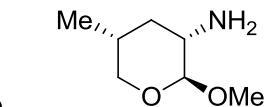
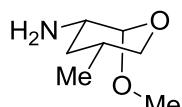
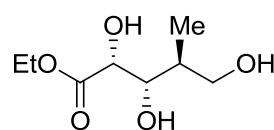
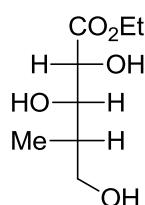
Exercices_Séance n°3_10 décembre 2012

Donner la configuration absolue des stéréocentres dans les molécules suivantes.



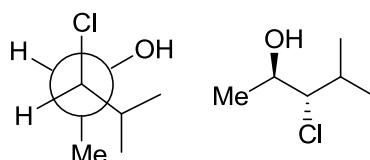
Exercice 2

Pour chaque paire de molécules ci-dessous, indiquez la relation stéréochimique existant entre les molécules de la paire (identiques, énantiomères ou diastéréoisomères). **Justifiez vos réponses.**



paire 1

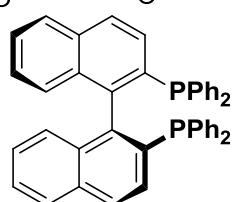
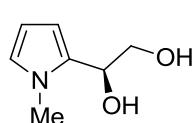
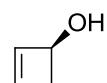
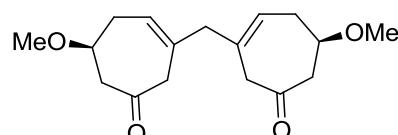
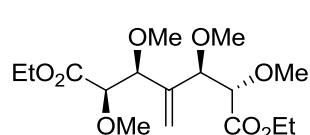
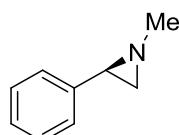
paire 2



paire 3

Exercice 3

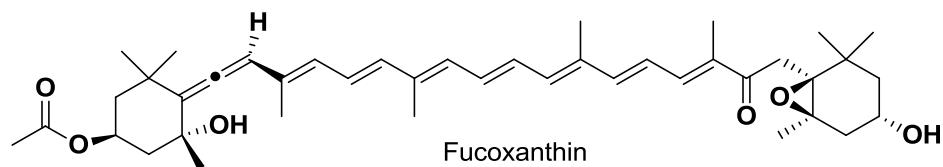
Pour chaque molécule ci-dessous indiquez si elle est chirale ou non chirale. **Justifiez vos réponses.** Si la molécule est chirale, donner la configuration absolue.



Exercice 4

La fucoxanthin est un carotinoïde, un pigment essentiel dans la photosynthèse des algues (couleur brun-vert, fait partie de certains plats japonais). Cette molécule a également pour effet de brûler les graisses dans des essais sur animaux, mais son effet sur les humains n'a pas encore été prouvé (bien que déjà en vente...).

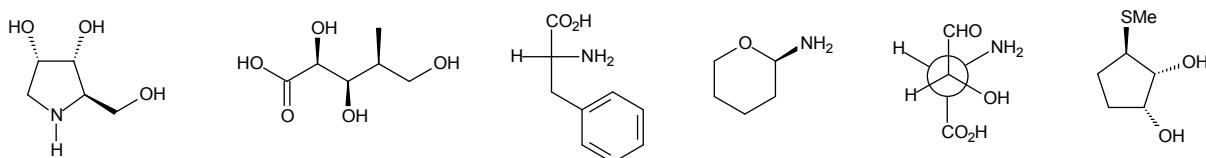
Déterminer la configuration absolue de tous les éléments de chiralité et la géométrie des doubles liaisons de la fucoxanthin.



Cours Atomes, ions, molécules et fonctions I

Exercices_Séance n°3_10 décembre 2012-solutions

Donner la configuration absolue des stéréocentres dans les molécules suivantes.



Rappelle des règles CIP:

1. On classe les groupes par « priorité » décroissante ($a > b > c > d$)
2. On place le substituant de plus faible priorité (d) le plus loin possible de l'œil de l'observateur
3. On observe la séquence a puis b puis c . Si le défilé est dans le sens des aiguilles d'une montre, la configuration est R (rectus). Dans le sens contraire, la configuration est S (sinister).

Règles de classements:

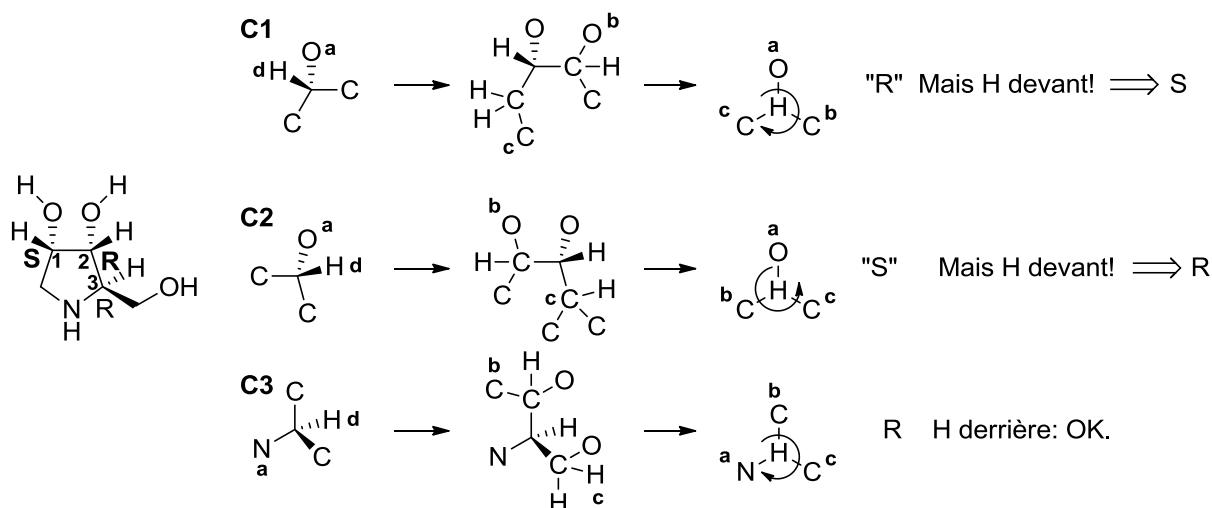
Règle 1: on examine la nature des atomes directement liés au stéréocentre. Un atome de numéro atomique plus élevé a la priorité sur un atome de numéro atomique plus faible. Le poids moléculaire décide ensuite de la priorité des isotopes. Une paire d'électrons reçoit la plus basse priorité.

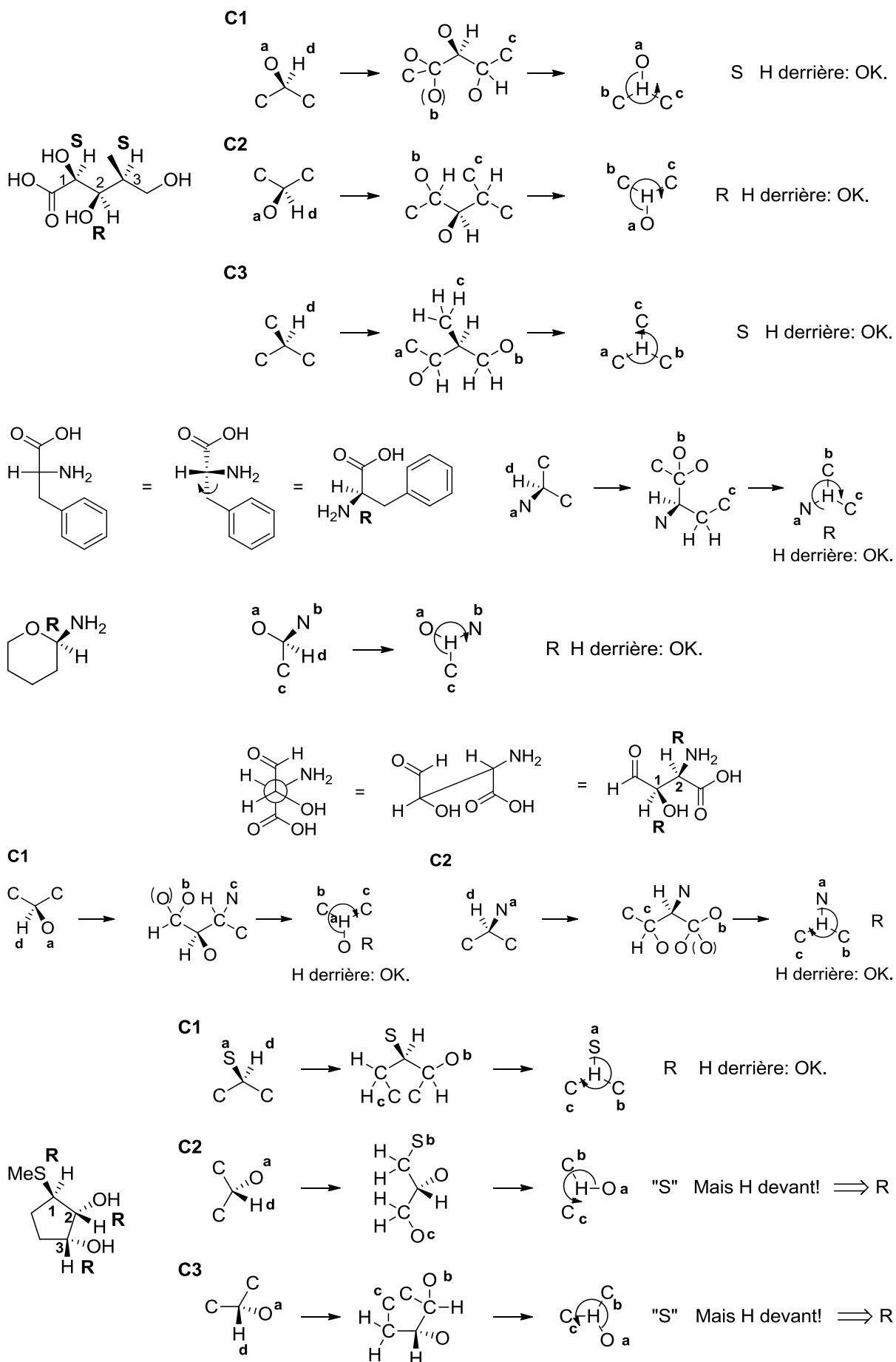
Règle 2: Lorsque 2 atomes substituants sont identiques, on compare les atomes voisins, et ainsi de suite pour déterminer la priorité de tous les substituants. La première différence décide.

Règle 3: Les liaisons doubles ou triples sont traitées comme des liaisons simples, mais on duplique ou triplique les atomes aux extrémités.

Règle 4 : R al la priorité sur S. Z à la priorité sur E.

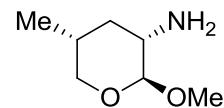
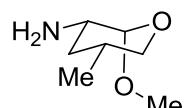
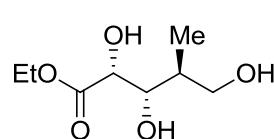
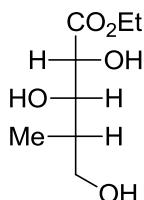
L'application de ces règles donne les solutions ci-dessous:





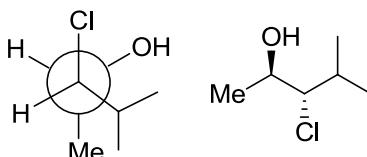
Exercice 2

Pour chaque paire de molécules ci-dessous, indiquez la relation stéréochimique existant entre les molécules de la paire (identiques, énantiomères ou diastéréoisomères). **Justifiez vos réponses.**



paire 1

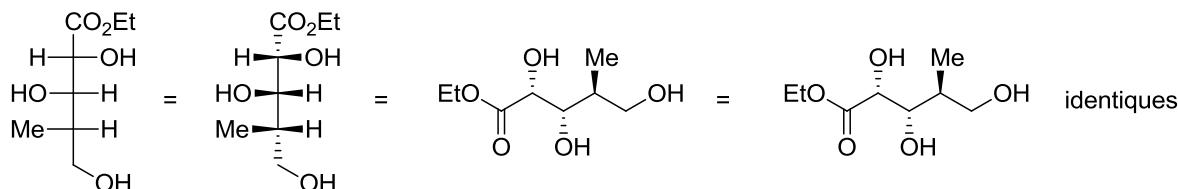
paire 2



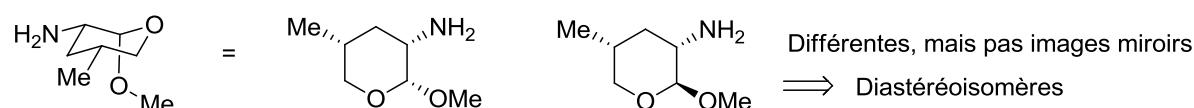
paire 3

La première étape pour comparer les deux molécules est de les dessiner de la même manière. On peut alors montrer par le dessin soit que les molécules sont identiques, ou alors qu'elles ne sont pas identiques. Si elles ont la même connectivité et sont images miroirs, elles sont énantiomères, sinon elles sont diastéréoisomères.

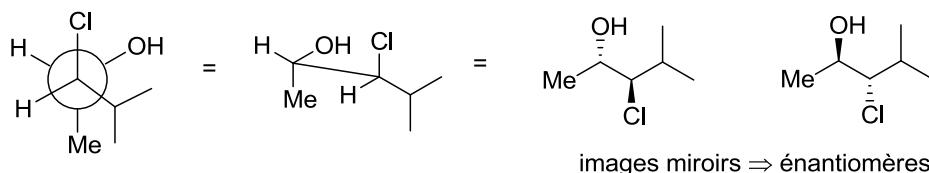
paire 1



paire 2

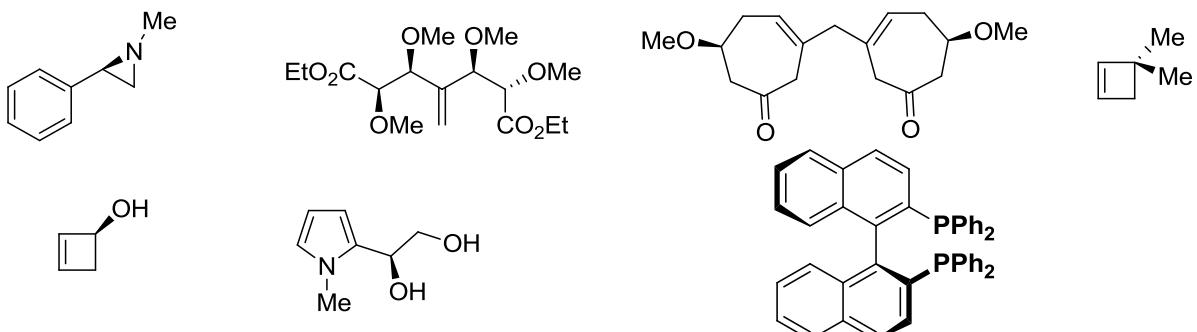


paire 3

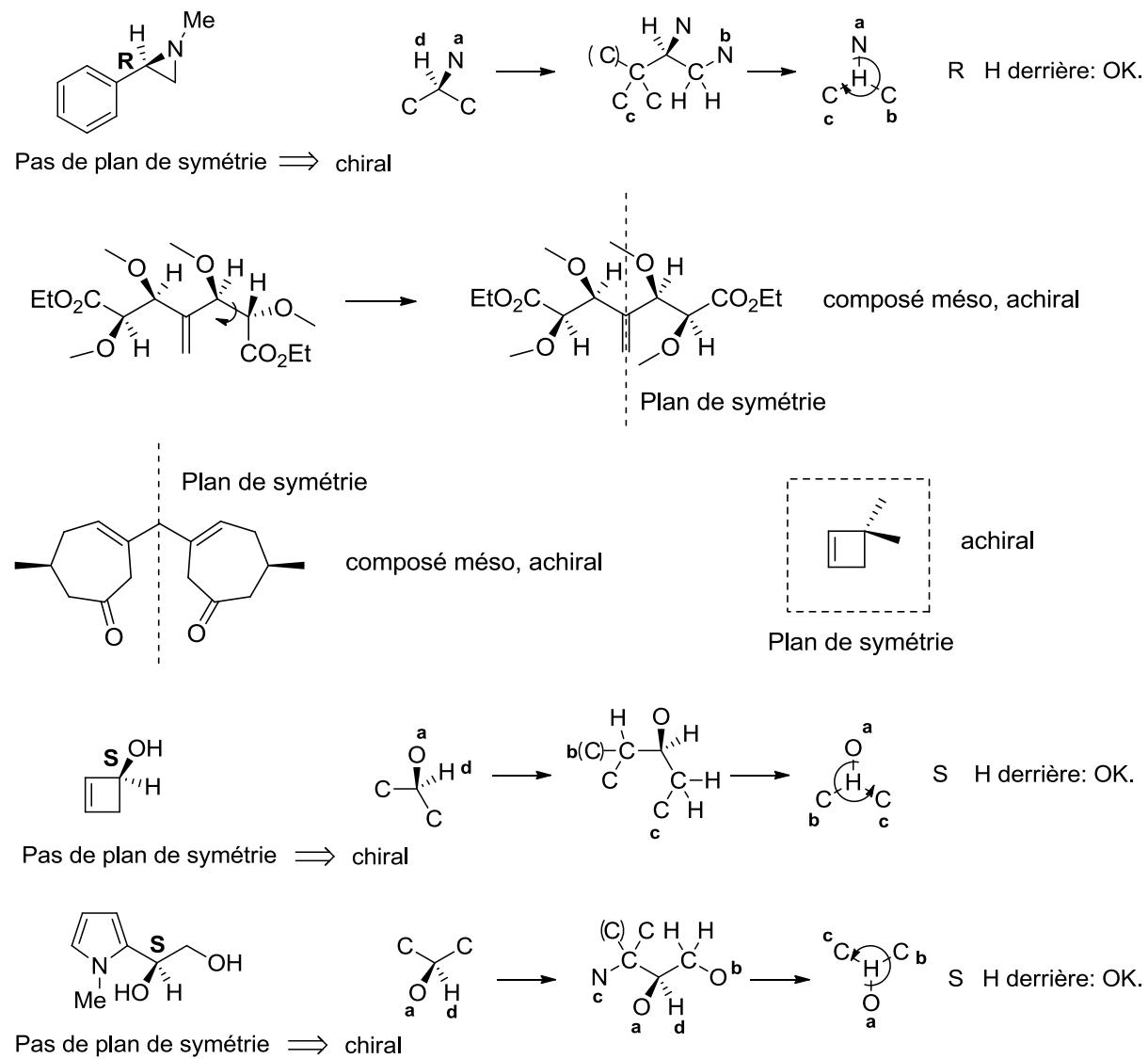


Exercice 3

Pour chaque molécule ci-dessous indiquez si elle est chirale ou non chirale. **Justifiez vos réponses.** Si la molécule est chirale, donner la configuration absolue.

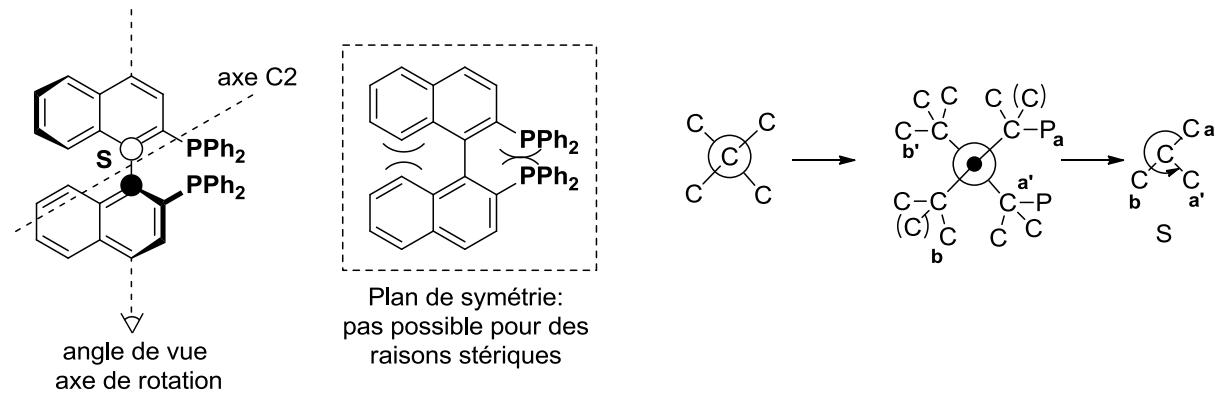


Pour être chirale, une molécule ne doit pas être identique à son image miroir. Un critère de symétrie est que si la molécule contient un plan de symétrie qui la transforme en elle-même, elle n'est pas chirale. Ce critère est souvent utilisé pour déterminer si une molécule est chirale ou non. La configuration absolue est ensuite déterminée comme pour l'exercice 1.



La dernière molécule (Le BINAP, un ligand souvent utilisé en catalyse) est un cas particulier: la structure planaire contenant un plan de symétrie n'est pas possible pour des raisons de stériques (les groupes adjacents se repoussent), du moins à température ambiante. Nous avons donc un axe de symétrie. Pour des raisons de définitions, il faut prendre l'axe de rotation de la liaison simple et considérer les premiers atomes différents le long de cet axe

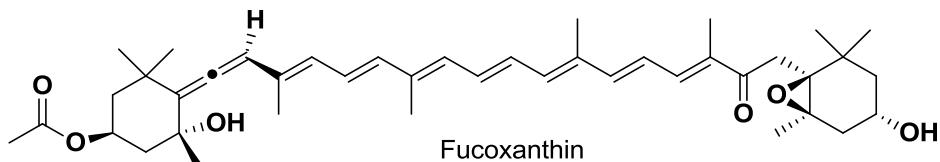
(Cet axe n'est pas l'axe de symétrie C2 contenu dans la molécule!). On utilise alors les règles CIP pour classifier les substituants, en commençant du côté du plus gros substituants qui est placé devant (ici, le plus gros substituants est identique devant ou derrière, donc les deux sont corrects). On classifie ensuite les groupes devant selon CIP en a et b et les groupes derrières en a' et b'. On met b' derrière et le sens de rotation a-b-a' donne la configuration absolue R ou S.



Exercice 4

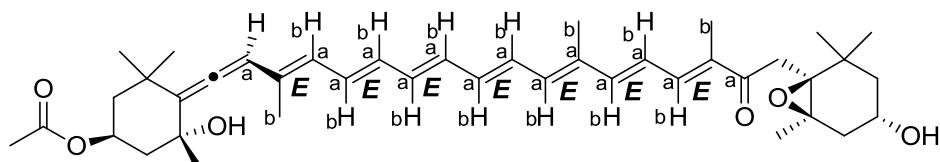
La fucoxanthin est un carotinoïde, un pigment essentiel dans la photosynthèse des algues (couleur brun-vert, fait partie de certains plats japonais). Cette molécule a également pour effet de brûler les graisses dans des essais sur animaux, mais son effet sur les humains n'a pas encore été prouvé (bien que déjà en vente...).

Déterminer la configuration absolue de tous les éléments de chiralité et la géométrie des doubles liaisons de la fucoxanthin.

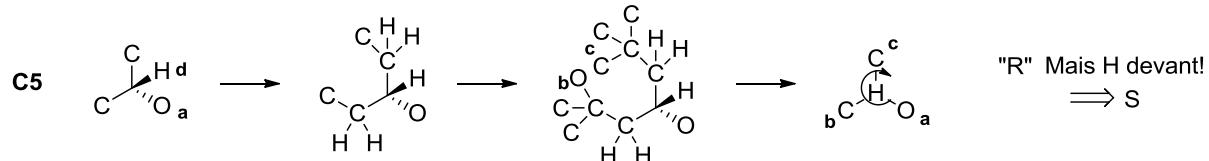
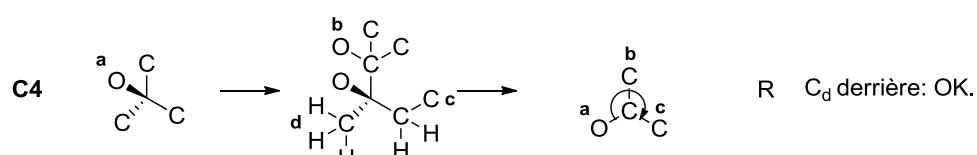
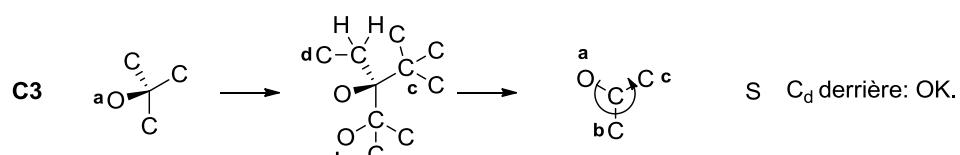
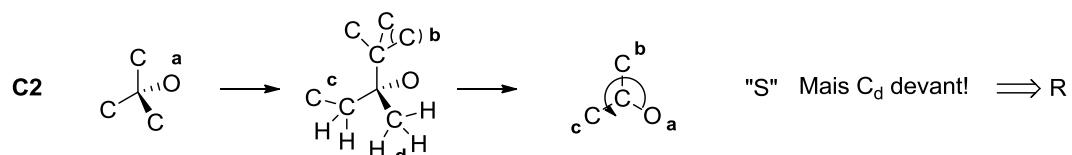
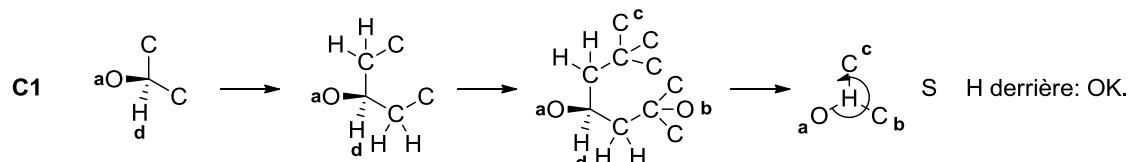
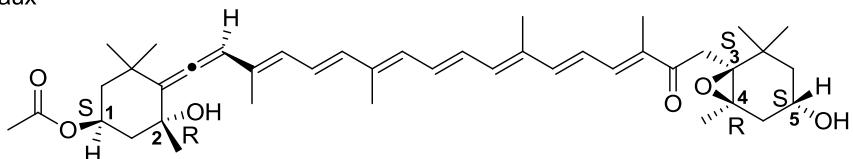


Pour les doubles liaisons, il faut déterminer la priorité des substituants de chaque côté selon les règles CIP. Si les 2 groupes prioritaires sont du même côté, nous avons une géométrie Z, sinon une géométrie E. Les autres éléments de chiralité se déterminent comme expliqués pour les exercices 1 et 3.

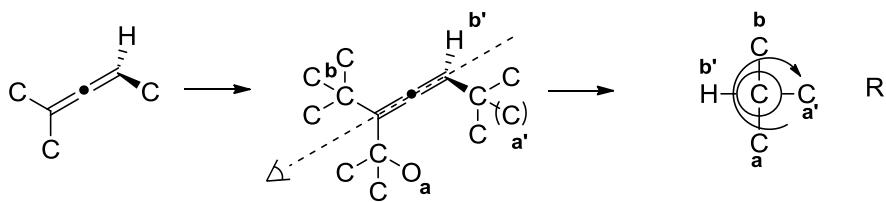
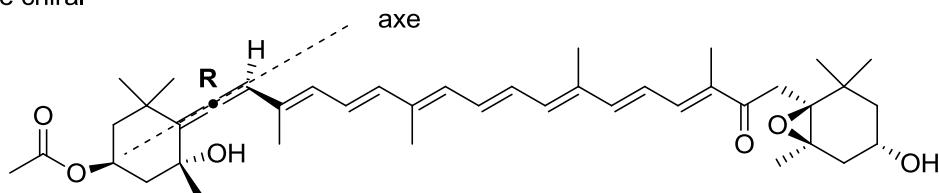
1) Doubles liaisons



2) Centres Chiraux



3) axe chiral

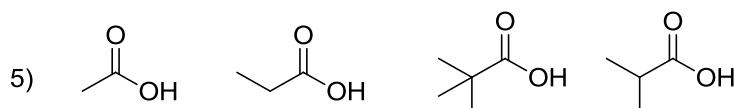
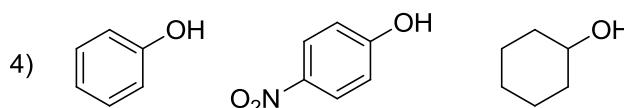
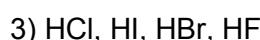
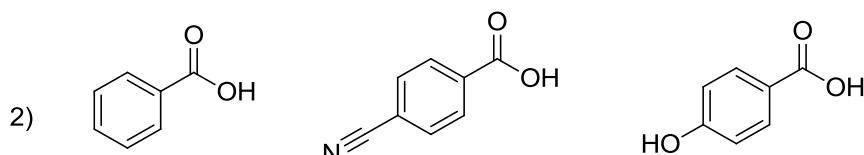
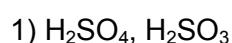


Cours Atomes, ions, molécules et fonctions I

Exercices_Séance n°4_21 décembre 2012

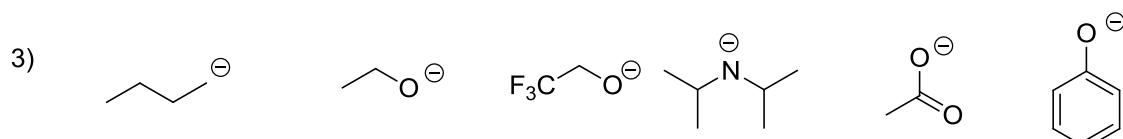
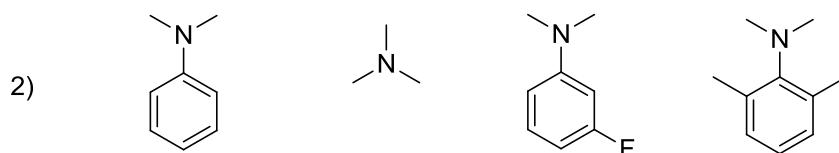
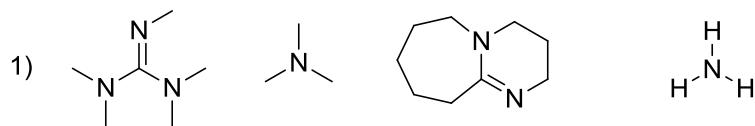
Exercice 1 (question examen 2011)

Pour chaque série, ranger les composés par ordre d'acidité croissante. Justifiez vos réponses.



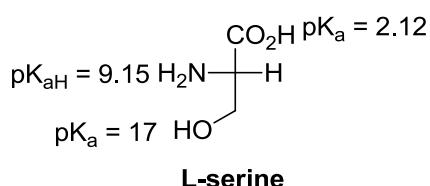
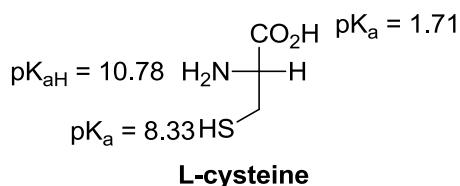
Exercice 2

Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante. Justifiez vos réponses.



Exercice 3

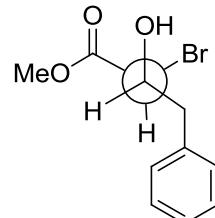
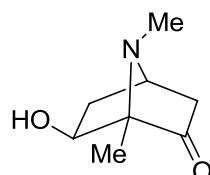
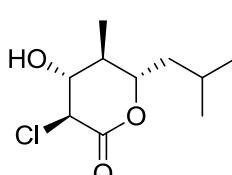
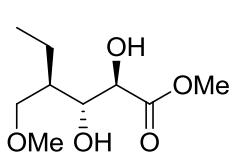
Pour la cystéine et la sérine, les projections de Fischer ainsi que les pK_a et pK_{aH} sont donnés ci-dessous.



- 1) Donner la configuration absolue des deux molécules.
- 2) Justifier pour chaque molécule l'ordre d'acidité observé. En particulier: pourquoi l'acide carboxylique est-il beaucoup plus acide que l'alcool? Pourquoi le thiol est-il plus acide que l'alcool?
- 3) Pourquoi l'azote de la cystéine est-il plus basique que celui de la sérine?
- 4) Dessiner la structure correcte des deux molécules au pH suivants: 0, 7 et 10 et indiquer les positions nucléophiles et électrophiles.

Exercice 4 (Question examen 2011)

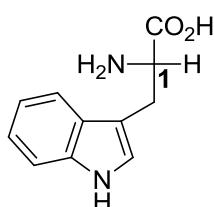
Dans les molécules suivantes, indiquez les stéréocentres par un astérisque. Donnez la configuration absolue de ces stéréocentres en utilisant les stéréodescripteurs R et S.



Exercice 5

Pour le L-tryptophane dessiné ci-dessous:

- 1) Déterminer l'hybridation de tous les atomes et dessiner les interactions liantes des orbitales (sans diagrammes d'énergie).
- 2) Dessiner les diagrammes d'énergie des orbitales pour les liaisons partant du centre 1 et comparer les énergies entre les orbitales dessinées.
- 3) Donner la configuration absolue de la molécule.
- 4) Déterminer les positions les plus acides et basiques de la molécule et justifier votre réponse. En ce qui concerne les deux atomes d'azote, il y a une très grande différence de basicité: Quel azote est le plus basique et pourquoi?
- 5) Déterminer les positions nucléophiles et électrophiles de la molécule en milieu acide ($\text{pH} = 0$) et basique ($\text{pH} = 12$) et justifier votre réponses en utilisant des modèles appropriés. (électronégativité, charge et/ou structures de résonance).



L-Tryptophane

Cours Atomes, ions, molécules et fonctions I

Exercices_Séance n°4_21 décembre 2012-solutions

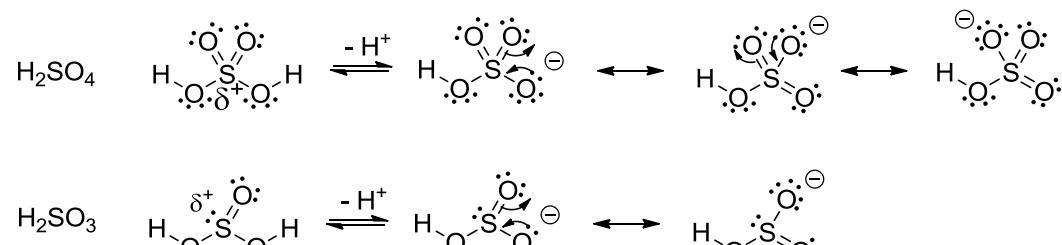
Exercice 1 (question examen 2011)

Pour chaque série, ranger les composés par ordre d'acidité croissante. Justifiez vos réponses.

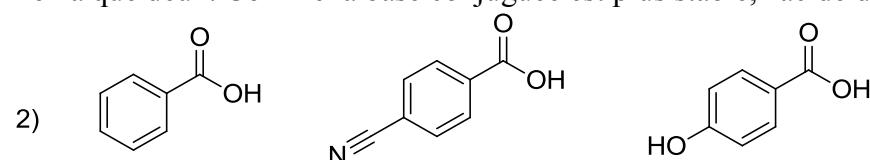


Acidité: H_2SO_3 ($\text{pK}_a = 1.9$) < H_2SO_4 ($\text{pK}_a = -3.0$)

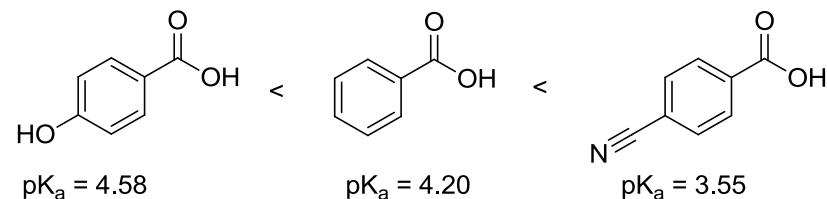
Justification:



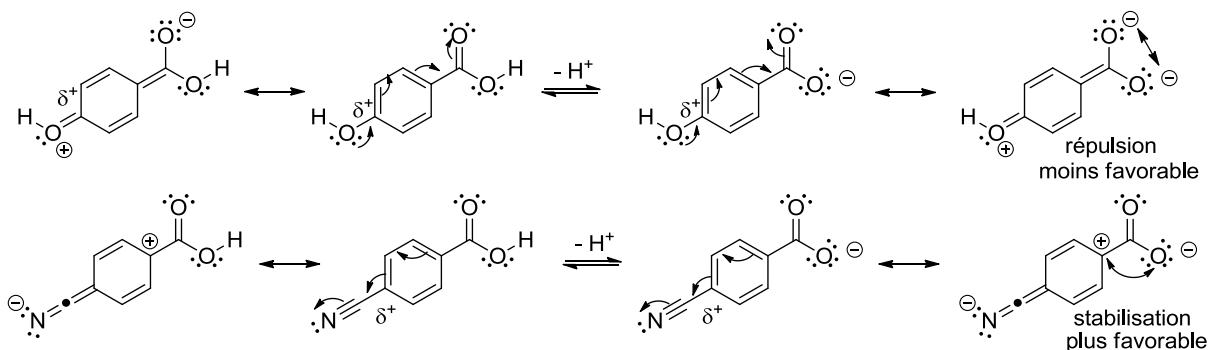
Un petit effet est dû à la charge partielle plus forte sur H_2SO_4 (un oxygène plus électronégatif de plus), mais l'effet le plus important est la stabilisation des bases conjuguées par structures de résonance: HSO_4^- est stabilisé par 3 structures de résonance identiques, tandis que HSO_3^- n'en a que deux. Comme la base conjuguée est plus stable, l'acide devient plus fort.



Acidité:



Justification:



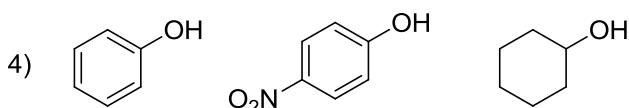
L'effet inductif est similaire pour les groupes cyano et hydroxy: la charge partielle positive devrait en principe stabiliser la base. Comme ces groupes sont très éloignés de la base, l'effet est très faible.

En considérant les structures de résonances, on remarque pour le groupe hydroxy donneur d'électrons qu'une structure de résonance importante est plus déstabilisée pour la base, à cause de la répulsion des charges négatives. La base est moins stabilisée et donc l'acide est plus faible. Dans le cas du groupe cyano, un accepteur d'électrons, une structure de résonance est plus stabilisée par l'interaction des charges positives et négatives. La base est plus stable, donc l'acide plus fort.

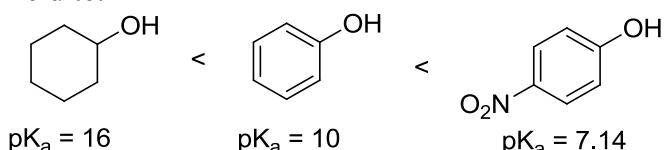
3) HCl, HI, HBr, HF

Acidité: HF < HCl < HBr < HI

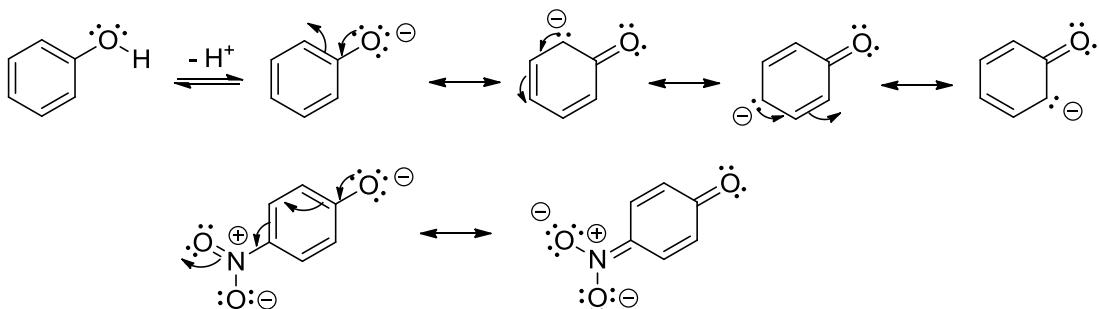
Justification: Les charges négatives sont mieux stabilisées sur les atomes plus gros (délocalisation) et l'on a la taille relative: F < Cl < Br < I. Comme les bases sont mieux stabilisées, les acides deviennent plus forts.



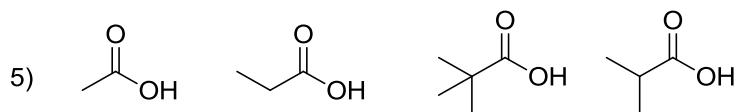
Acidité:



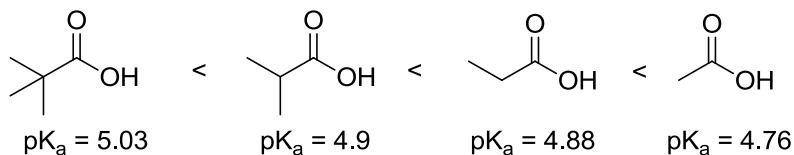
Justification:



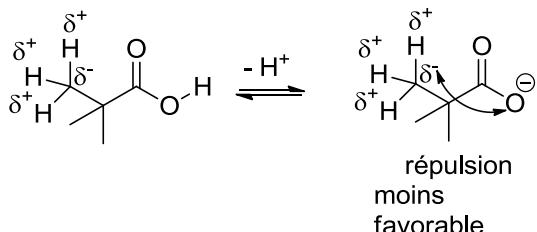
La base conjuguée du cyclohexanol n'est pas stabilisée par résonance. Cet alcohol est donc beaucoup moins acide. Les bases conjuguées des phénols sont les deux stabilisées par des structures de résonances, mais le groupe nitro permet d'écrire une structure de résonance très favorable, avec la charge formelle négative sur l'oxygène. La base est donc plus stabilisée dans ce cas, et l'acide plus fort.



Acidité:



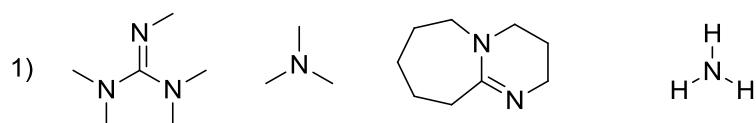
Justification:



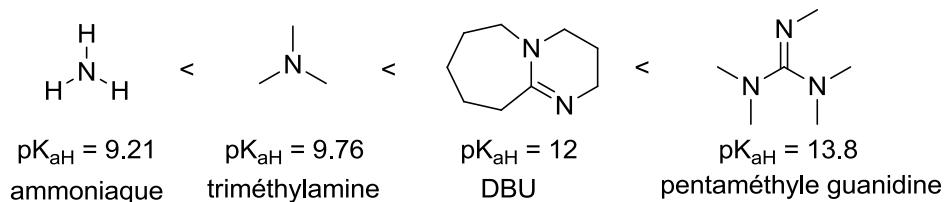
Le groupe méthyl a un faible effet inductif négatif (charge partielle négative). Cet effet donneur déstabilise la base conjuguée qui porte une charge négative. Par conséquent, chaque group méthyl supplémentaire rend l'acide moins fort, mais l'effet est faible.

Exercice 2

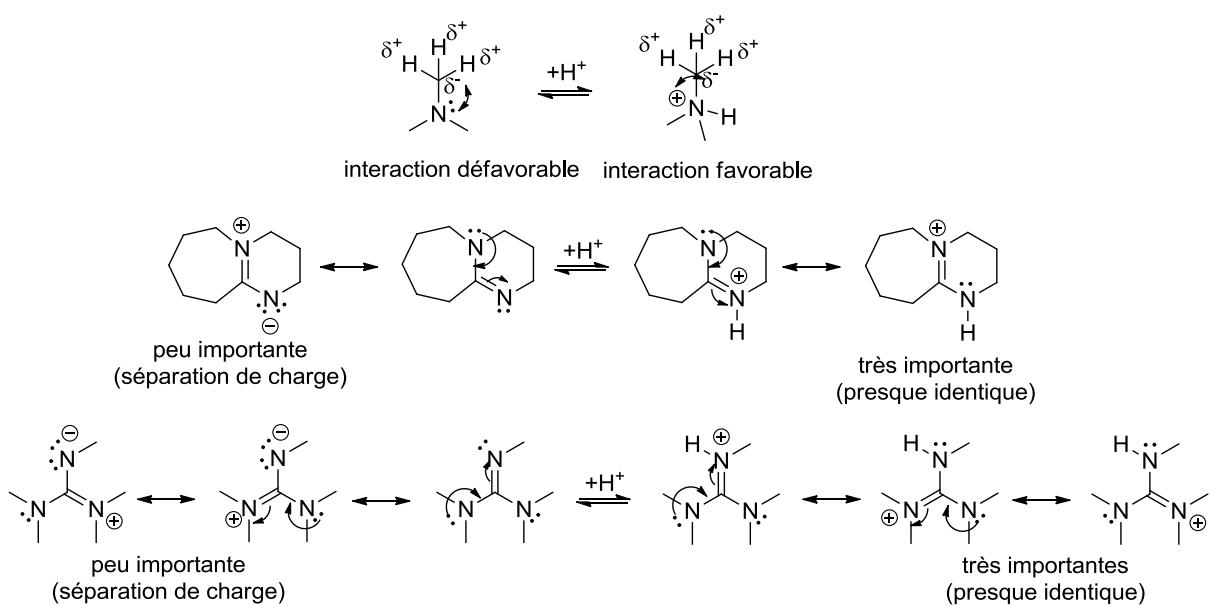
Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante. Justifiez vos réponses.



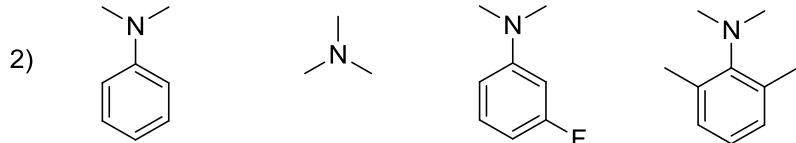
Basicité:



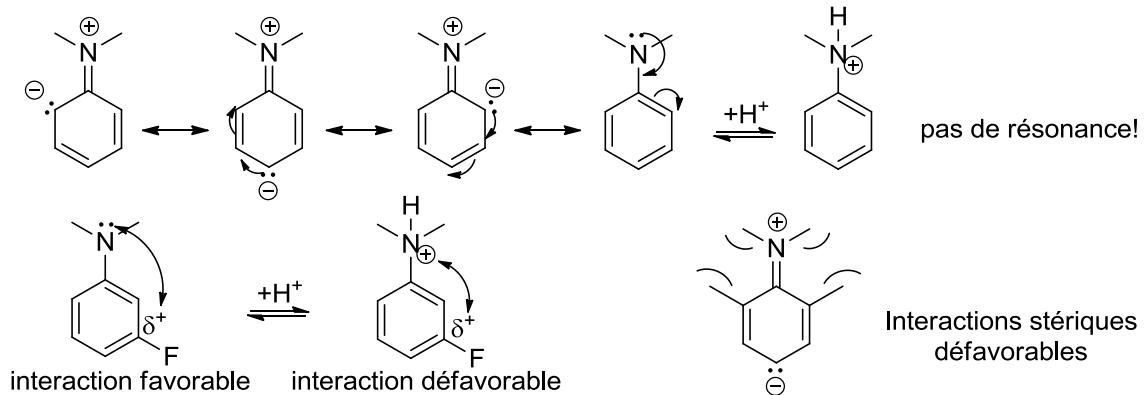
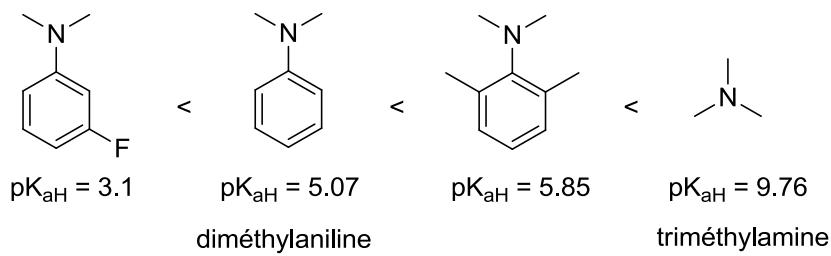
Justifications:



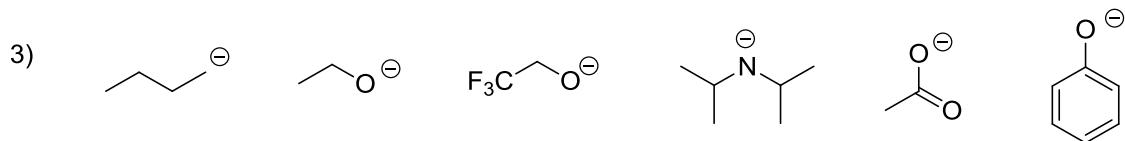
Pour les deux bases les plus faibles, il n'y a pas de structures de résonance pour stabiliser l'acide conjugué. Un effet inductif négatif des groupes méthyles stabilise l'acide conjugué par interaction avec la charge positive, et déstabilise légèrement la base par répulsion électronique. La triméthylamine est donc une base plus forte que l'ammoniaque. Les deux autres composés ont des acides conjugués stabilisés par résonance, avec une structure de résonance possible pour le DBU et deux pour la pentaméthyle guanidine, ce qui explique leurs basicités respectives. A cause des structures de résonances, un seul des azotes dessinés est plus basique.



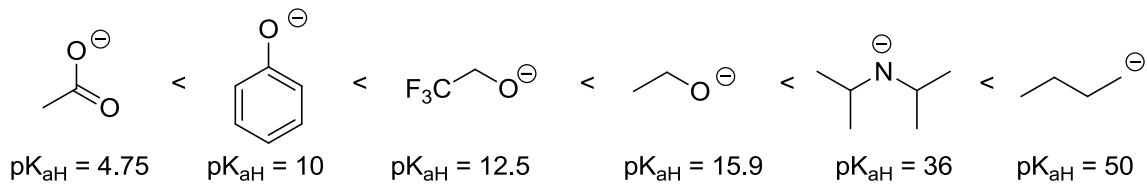
Basicité:



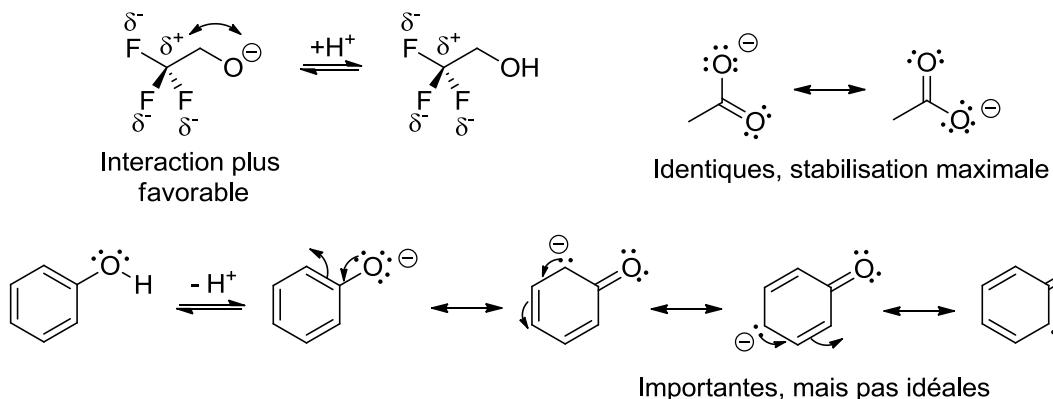
Les trois molécules qui ont l'azote lié au cycle benzène sont moins basiques, car des structures de résonance sont perdues lors de la protonation. On peut aussi dire que la densité électronique est diminuée par délocalisation de la paire d'électrons dans le cycle. Le fluor diminue la basicité par effet inductif. Les 2 groupes méthyles diminuent l'importance de la délocalisation par effet stérique: il est difficile d'atteindre la géométrie planaire nécessaire. Cette molécule est donc plus basique.



Basicité:



Justifications:

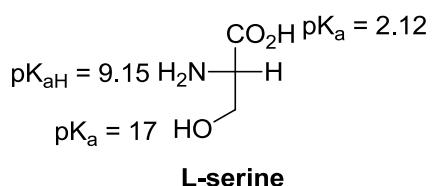
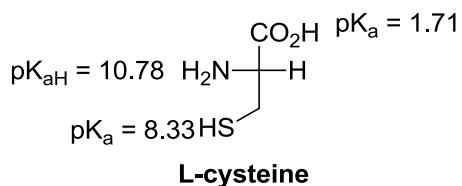


L'électronégativité nous permet de faire une première classification: les charges négatives sont mieux stabilisées sur les atomes électronégatifs. La basicité diminue donc en général dans l'ordre C>N>O.

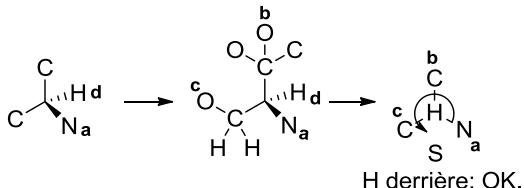
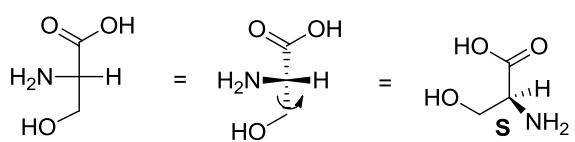
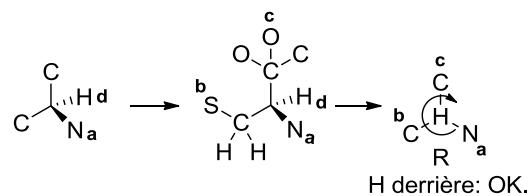
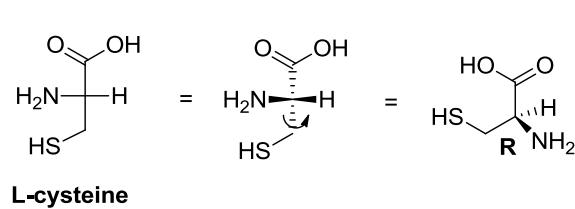
Pour les quatre bases O, les structures de résonances sont le premier facteur important: La stabilisation est maximale pour le carboxylate, qui est donc la base la moins forte. Elle est toujours importante pour le phénolate. Par contre, le trifluoroéthanolate et l'éthanolate n'ont pas de structures de résonances et sont donc plus basiques. Finalement, le fort effet inductif positif du fluor stabilise la charge sur le trifluoroéthanolate et rend ce composé moins basique que l'éthanolate.

Exercice 3

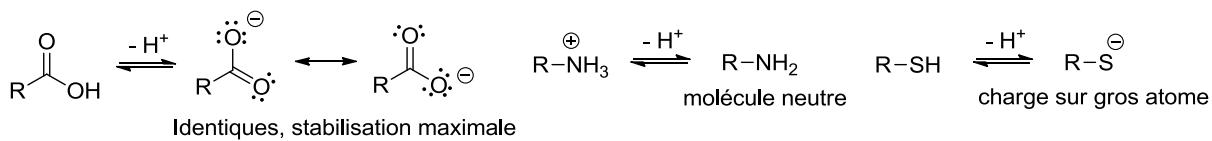
Pour la cystéine et la sérine, les projections de Fischer ainsi que les pK_a et pK_{aH} sont donnés ci-dessous.



1) Donner la configuration absolue des deux molécules.



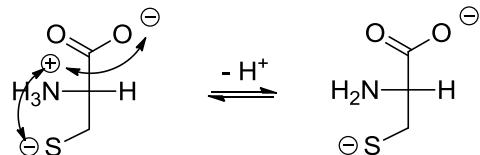
2) Justifier pour chaque molécule l'ordre d'acidité observé. En particulier: pourquoi l'acide carboxylique est-il beaucoup plus acide que l'alcool? Pourquoi le thiol est-il plus acide que l'alcool?



L'ammonium (= amine protonée) correspondant au pK_{aH} pour l'amine est plus acide que l'alcool, car une molécule neutre est générée. L'acide carboxylique est le plus acide, car même si une molécule chargée est générée, celle-ci est idéalement stabilisée par deux structures de résonances identiques, qui ne sont pas possible pour un alcool. Le thiol finalement est plus acide qu'un alcool, car le soufre est plus gros (3ème rangée) et peut donc stabiliser la charge négative plus facilement. Cet effet est plus fort que l'électronégativité et favorise même la formation d'une molécule chargée (à comparer avec l'ammonium moins acide!), par contre il n'est pas aussi fort que la stabilisation par résonance de l'acide carboxylique.

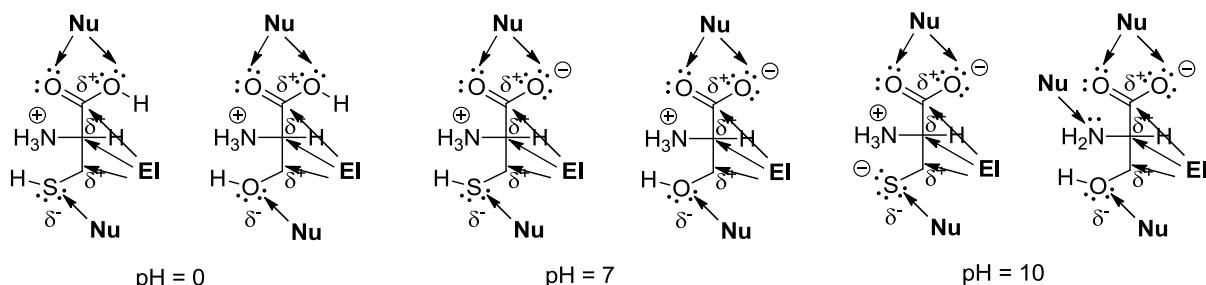
3) Pourquoi l'azote de la cystéine est-il plus basique que celui de la sérine?

En regardant les valeurs des pK_a et pK_{aH} , on voit que le thiol est déprotoné avant l'ammonium. A ce moment la molécule contient déjà deux charges négatives sur l'oxygène du carboxylate qui stabilisent la charge plus sur l'azote. L'acide est stabilisé, et par conséquent moins acide.



Interactions favorables

4) Dessiner la structure correcte des deux molécules au pH suivants: 0, 7 et 10 et indiquer les positions nucléophiles et électrophiles.



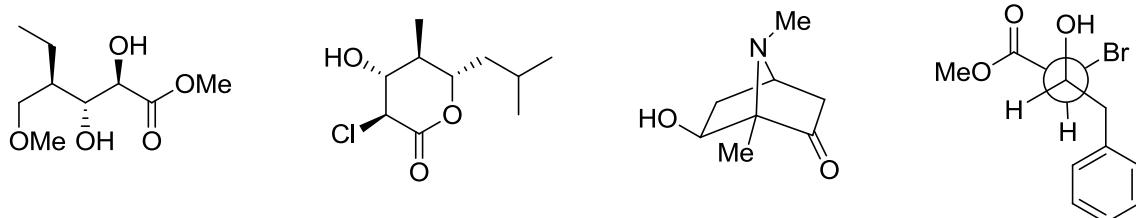
A pH = 0, les acides et les amines sont protonés. Les positions électrophiles et nucléophiles peuvent être déterminées comme indiqué par rapport aux charges partielles. Le nucléophile le plus fort est le thiol ou l'alcool, et les électrophiles les plus forts sont le carbonyle et la position adjacente à l'azote, à cause des charges partielles positives.

A pH = 7, les acides sont maintenant déprotonés. Les positions électrophiles et nucléophiles restent identiques, mais leur forces relatives changent: la position la plus nucléophile est maintenant l'oxygène du carboxylate, et l'électrophile est le carbone adjacent à l'oxygène.

maintenant l'oxygène du carboxylate, et l'électrophile est le carbone adjacent à l'oxygène. A pH = 10, le thiol est déprotoné dans la cystéine, mais l'azote est déprotoné dans la sérine. Le nucléophile le plus fort est le thiol dans le premier cas, et l'azote dans le second. Les positions électrophiles sont toutes faibles.

Exercice 4 (Question examen 2011)

Dans les molécules suivantes, indiquez les stéréocentres par un astérisque. Donnez la configuration absolue de ces stéréocentres en utilisant les stéréodescripteurs R et S.



Rappelle des règles CIP:

1. On classe les groupes par « priorité » décroissante ($a > b > c > d$)
 2. On place le substituant de plus faible priorité (d) le plus loin possible de l'œil de l'observateur
 3. On observe la séquence a puis b puis c. Si le défilé est dans le sens des aiguilles d'une montre, la configuration est R (rectus). Dans le sens contraire, la configuration est S (sinister).

Règles de classements:

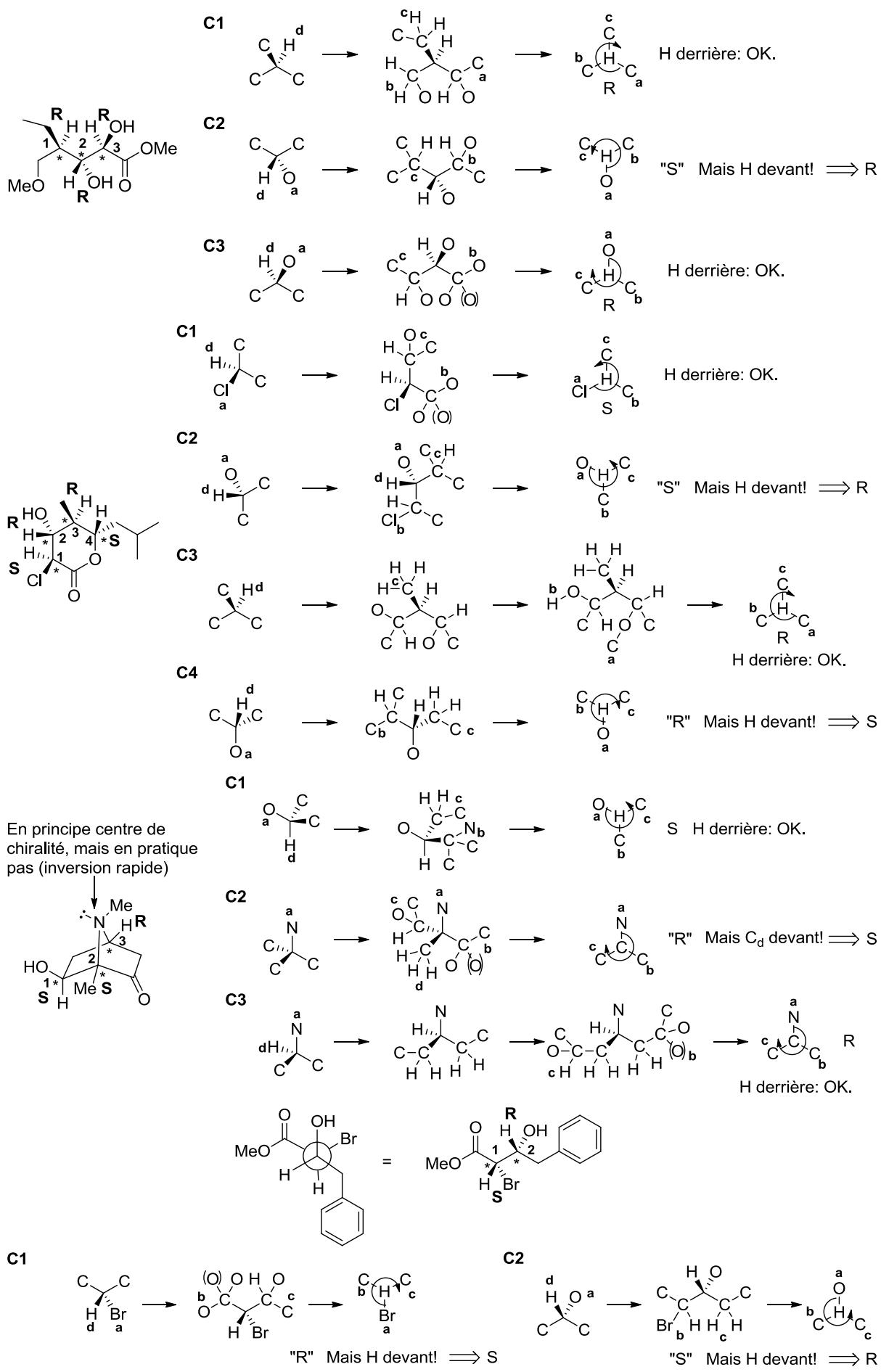
Règle 1: on examine la nature des atomes directement liés au stéréocentre. Un atome de numéro atomique plus élevé a la priorité sur un atome de numéro atomique plus faible. Le poids moléculaire décide ensuite de la priorité des isotopes. Une paire d'électrons reçoit la plus basse priorité.

Règle 2: Lorsque 2 atomes substituants sont identiques, on compare les atomes voisins, et ainsi de suite pour déterminer la priorité de tous les substituants. La première différence décide.

Règle 3: Les liaisons doubles ou triples sont traitées comme des liaisons simples, mais on duplique ou triplique les atomes aux extrémités.

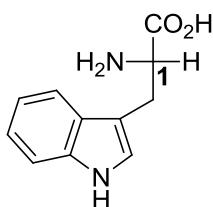
Règle 4 : R a la priorité sur S. Z à la priorité sur E.

L'application de ces règles donne les solutions ci-dessous:



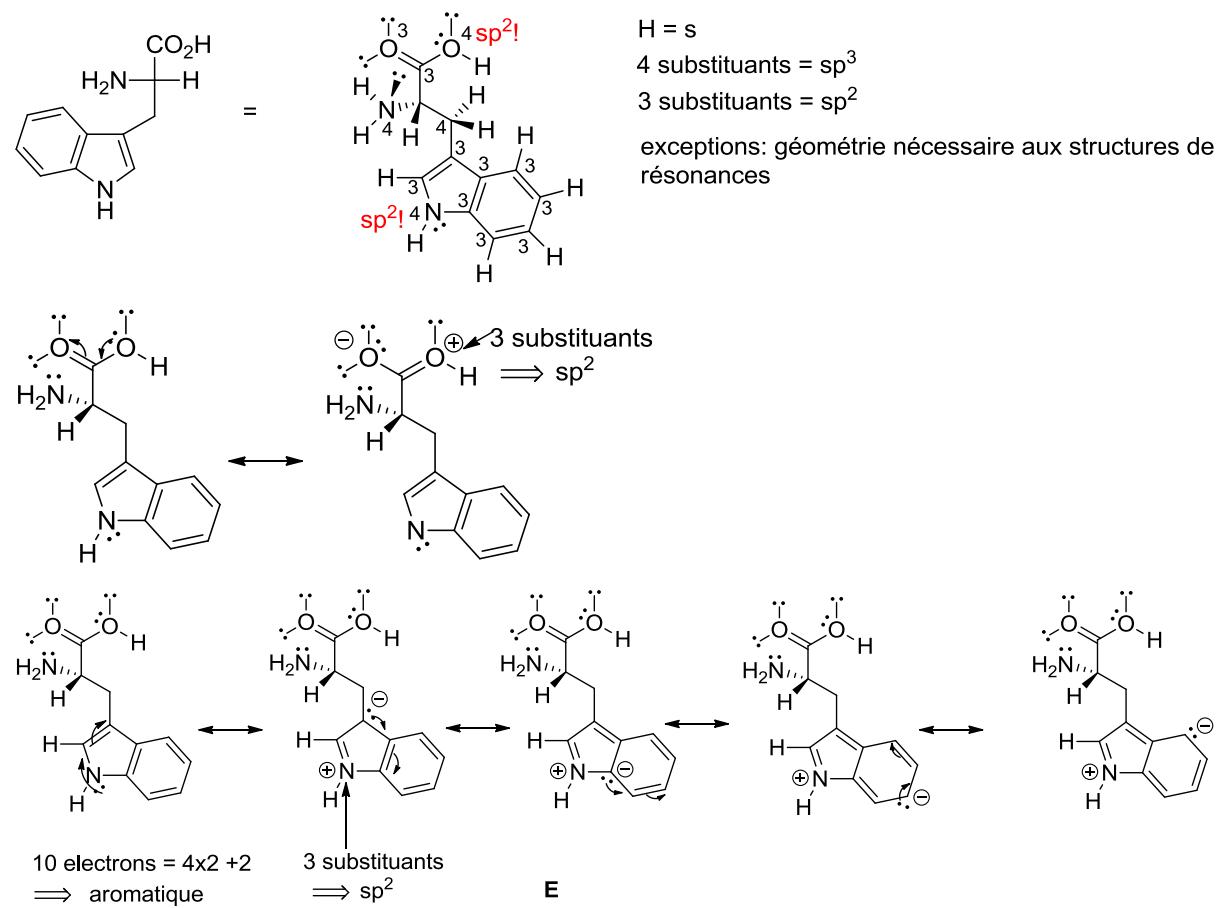
Exercice 5

Pour le L-tryptophane dessiné ci-dessous:



L-Tryptophane

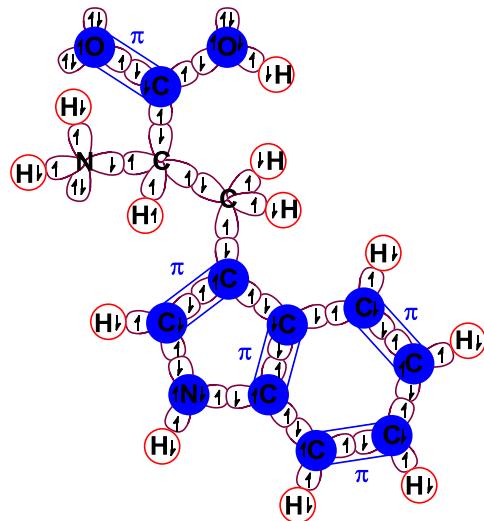
1) Déterminer l'hybridation de tous les atomes et dessiner les interactions liantes des orbitales (sans diagrammes d'énergie).



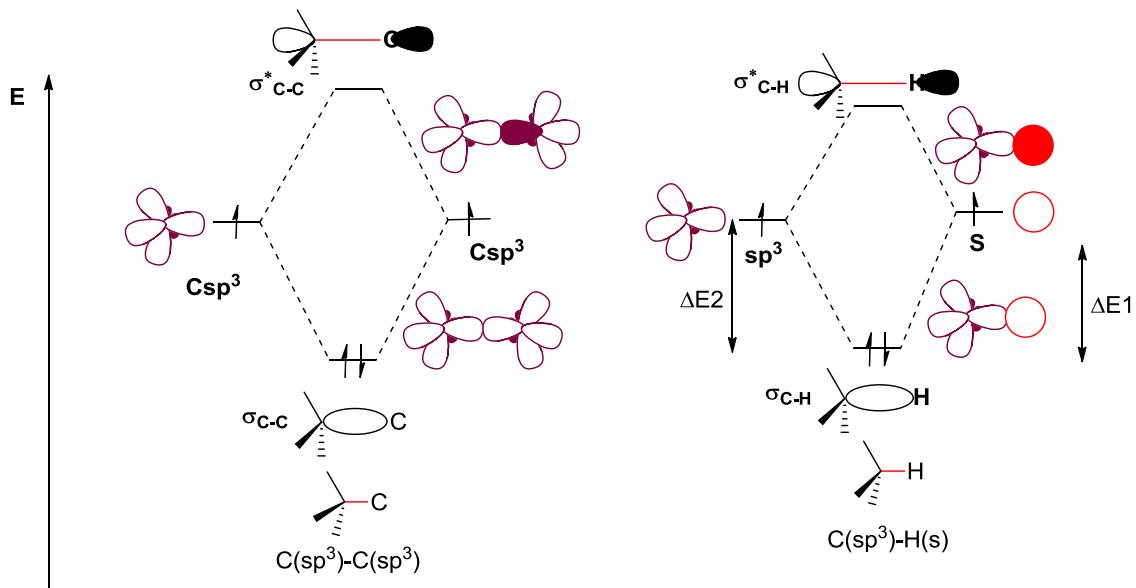
La première étape est de dessiner toutes les paires d'électrons et les atomes d'hydrogène. On applique ensuite le système VSEPR pour obtenir la structure géométrique et l'hybridation: 1 substituant pour H: hybridation s; 3 substituants: trigonale, hybridation sp^2 ; 4 substituants: tétrahédral, hybridation sp^3 . Finalement, il faut faire attention aux exceptions: un changement de géométrie peut être nécessaire pour permettre les structures de résonance qui stabilise la molécule. C'est le cas pour l'atome d'oxygène du groupe OH de l'acide, qui devient sp^2 même avec 4 substituants pour permettre la résonance du groupe ester. De même, l'atome d'azote sur le cycle aromatique est hybridé sp^2 pour permettre la délocalisation des électrons dans le cycle. L'effet est d'autant plus fort que le cycle contient 10 électrons, ce qui le rend aromatique.

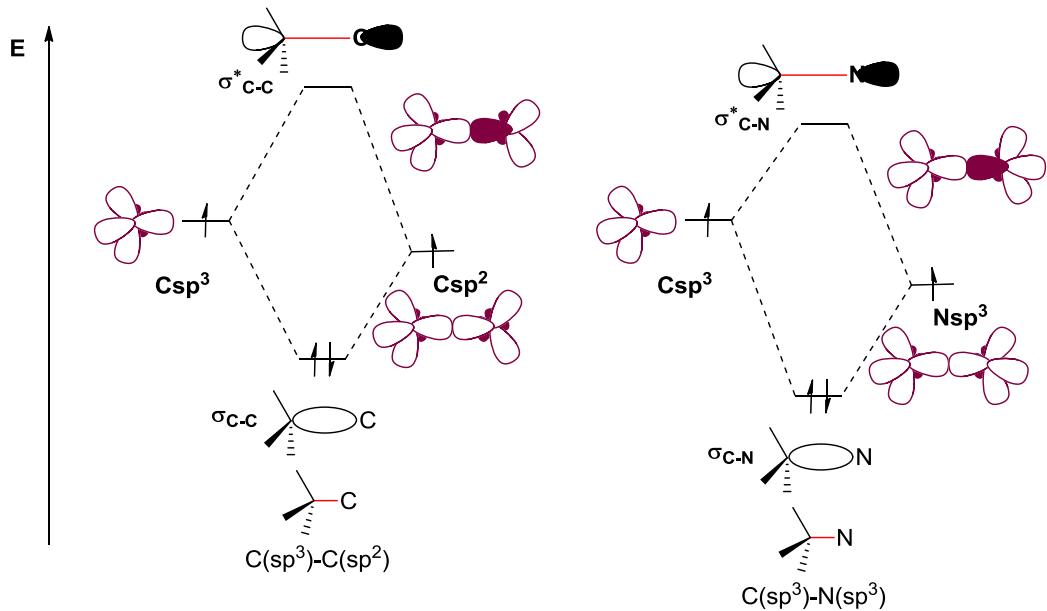
A ce moment-là, tout est prêt pour dessiner les interactions liantes des orbitales, qui ont la même phase. La molécule contient des liaisons sigma et pi comme indiqué ci-dessous. La

dernière étape est d'ajouter les électrons en faisant attention d'avoir des spins de direction opposée dans les liaisons formées et les paires d'électrons.



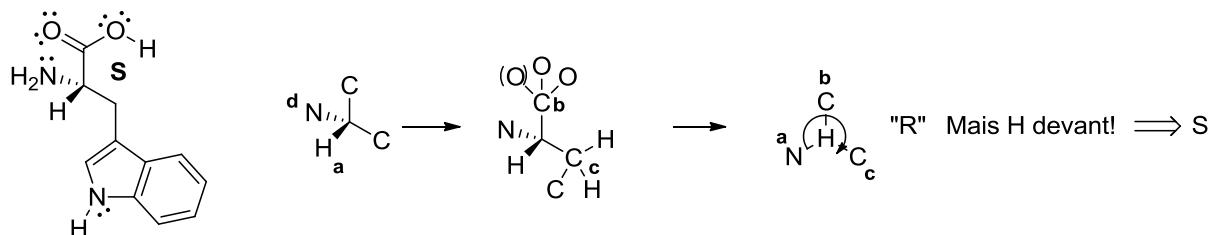
2) Dessiner les diagrammes d'énergie des orbitales pour les liaisons partant du centre 1 et comparer les énergies entre les orbitales dessinées.



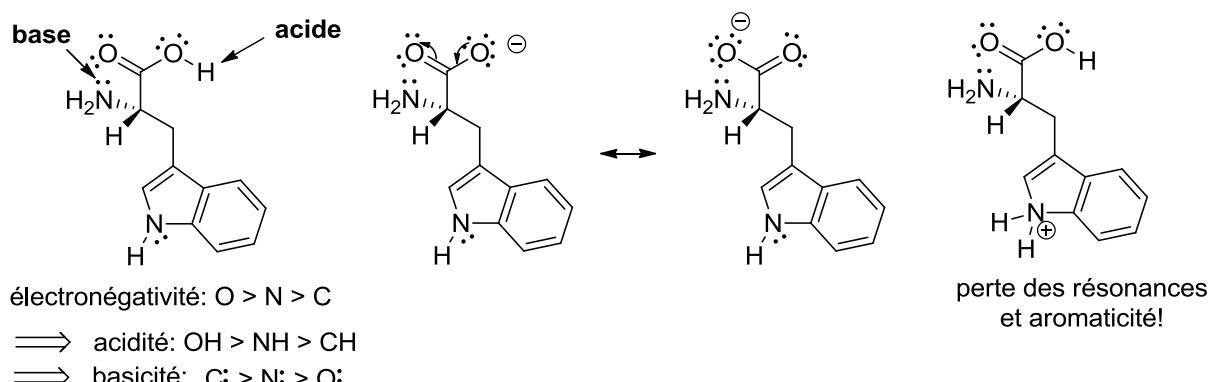


Il y a 4 liaisons à considérer: $C-C(sp^3)$, $C-H$, $C-C(sp^2)$ et $C-N$. Les diagrammes d'énergies sont obtenus en dessinant les interactions liantes et anti-liantes entre les orbitales atomiques pour former les liaisons σ et σ^* . Les énergies relatives sont obtenues en considérant l'électronégativité: EN H < C < N: les orbitales atomiques des atomes plus électronégatifs sont plus bas en énergie et le fait que les orbitales s sont plus pas en énergie que les orbitales p, donc on a $s < sp^2 < sp^3$. Ces énergies relatives sont ensuite transmises aux liaisons formées pour donner $\sigma_{C-H} \approx \sigma_{C-C(sp^3)} > \sigma_{C-C(sp^2)} > \sigma_{C-N}$. Les orbitales σ_{C-H} et $\sigma_{C-C(sp^3)}$ sont très proches en énergie, car l'effet de l'électronégativité des atomes et celle de l'hybridation se compensent.

3) Donner la configuration absolue de la molécule.



4) Déterminer les positions les plus acides et basiques de la molécule et justifier votre réponse. En ce qui concerne les deux atomes d'azote, il y a une très grande différence de basicité: Quel azote est le plus basique et pourquoi?



La position la plus acide est l'hydrogène sur l'acide carboxylique à cause de l'électronégativité plus élevée de l'oxygène qui stabilise les électrons sur la base conjuguée et de la stabilisation de la base par la structure de résonance dessinée. La position la plus basique est la paire

d'électron libre de l'azote, qui est moins électronégatif que l'oxygène et stabilise donc moins les électrons. La paire d'électrons de l'azote contenu dans le cycle aromatique est très peu basique, car la protonation entraîne la perte de l'aromaticité et des structures de résonances dessinées pour la question 1)

5) Déterminer les positions nucléophiles et électrophiles de la molécule en milieu acide (pH = 0) et basique (pH = 12) et justifier votre réponses en utilisant des modèles appropriés. (électronégativité, charge et/ou structures de résonance).

A pH = 0, l'amine et l'acide sont les deux protonés. Les positions nucléophiles sont les paires d'électrons restantes sur les oxygènes et les positions pour lesquelles une charge formelle négative est obtenue sur les structures de résonances dessinées pour la question 1. Les positions électrophiles sont déterminées par les charges partielles positives générées par l'électronégativité des atomes et les charges partielles positives. En particulier les hydrogènes acides sont également électrophile. Les positions adjacentes à l'azote dans le cycle peuvent également être considérées comme très faiblement électrophiles.

A pH = 12, l'acide et l'ammonium sont déprotonés. Une nouvelle position nucléophile apparaît sur l'amine et la nucléophilie de l'oxygène chargé négativement est renforcée. Les positions électrophiles restent identiques, mais sont affaiblies.

