

Chimie Générale Avancée I-Partie Organique

Vendredi 24 janvier 2020, 8h15 – 11h15- Solutions

Conditions d'examen

- Les sacs doivent être déposés en bas de l'auditoire au début de l'examen.
- Les ordinateurs, les traducteurs électroniques, les calculatrices programmables et les smart phones sont interdits.
- Les candidats doivent déposer un **document d'identité** comportant une photographie en évidence sur la table. Ils devront signer une **feuille de présence** en rendant leur examen.
- Prière **de ne pas rédiger vos réponses au crayon à papier**.
- Merci de donner vos réponses sur les feuilles prévues à cet effet dans ce document. Il est autorisé de mettre une partie de la réponse sur la question elle-même. Des feuilles de brouillons seront mises à disposition. Si les feuilles de brouillon sont rendues avec l'examen, leur contenu sera considéré comme réponse à part entière.
- Prière de rendre ce document séparément de l'examen du Prof. Corminboeuf.
- Durée de l'examen : 3h00 (pour les deux parties), **sauf exceptions validées par le SAC**
- Les dessins/explications illisibles seront considérées comme fausses. Si vous vous rendez compte qu'une partie de votre réponse est incorrecte, vous devez impérativement la tracer et écrire "FAUX" à côté. Cette partie ne sera alors pas considérée.
- La partie organique compte pour **un tiers de la note finale**. 40 points sont possibles à la partie organique de l'examen.
- **A la fin de l'examen**: Merci de contrôler avoir mis votre nom en première page, descendre apporter vos copies complètes en bas de la salle, les deux parties séparément et signer pour confirmer, reprendre vos affaires et remplir la feuille d'évaluation.

Matériel autorisé

- Modèles moléculaires
- Calculatrice non programmable
- Le tableau périodique qui sera mis à disposition.
- Le formulaire qui sera mis à disposition

NOM :

Prénom :

Section :

N° de place :

Ex N°1 :/16

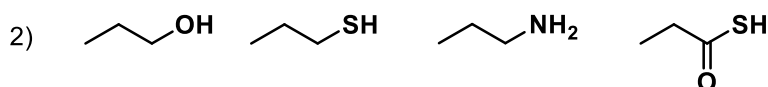
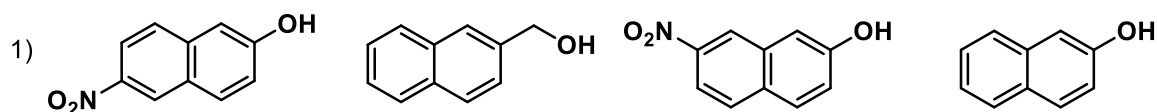
Ex. N°3...../10

Ex N°2 :/14

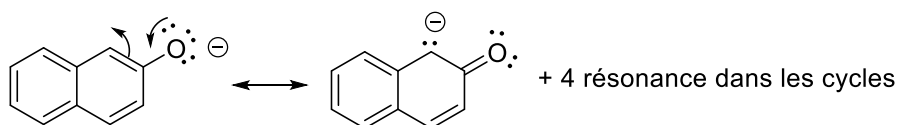
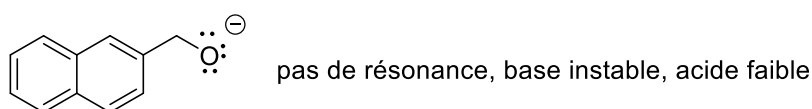
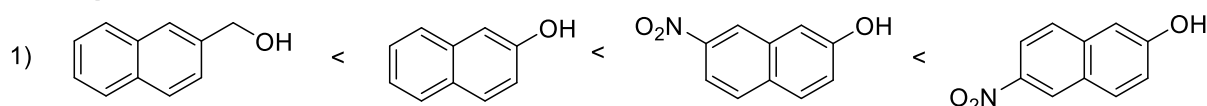
Total :/40

Exercice 1 (16 points)

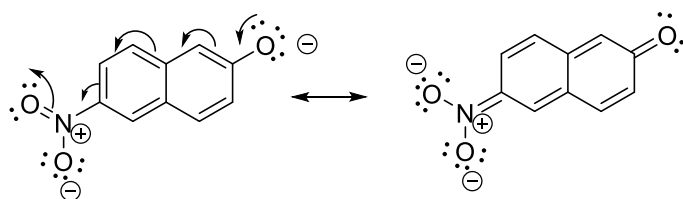
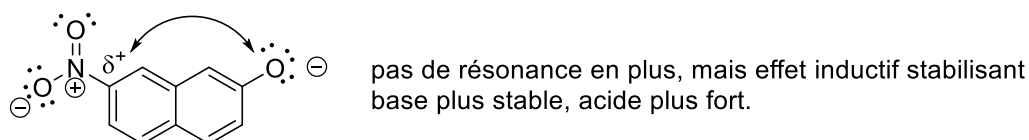
A) Pour chaque série, ranger les composés par ordre d'acidité croissante (pK_A décroissant).
Justifiez vos réponses. (8 points)



Vos réponses

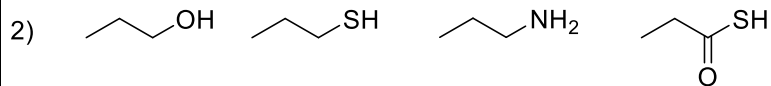


nombreuses résonances, base stable, acide plus fort



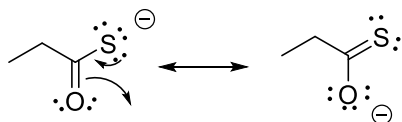
bonne résonance supplémentaire, effet plus fort que effet inductif
Base la plus stable, acide le plus fort.

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour la résonance dans le cycle, 1 point pour l'effet inductif, 1 point pour la résonance avec le nitro]



Taille de l'atome: $S > N, O$, charge négative mieux stabilisée, domine sur électronégativité
Base plus stable acide plus fort

Electronégativité: $O > N$, charge négative mieux stabilisée sur atome électronégatif
Base plus stable, acide plus fort

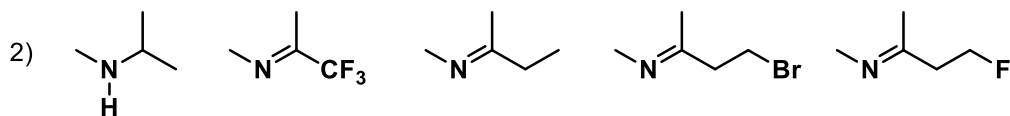


structure de résonance en plus: base plus stable, acide plus fort

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour l'effet de taille avec justification, 1 point pour l'électronégativité avec justification, 1 point pour la résonance avec dessin]

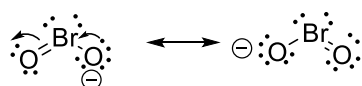
B) Pour chaque série, ranger les composés par ordre de basicité croissante (pK_{AH} croissant).
Justifiez vos réponses. (8 points)

1) BrO_2^- , BrO_4^-

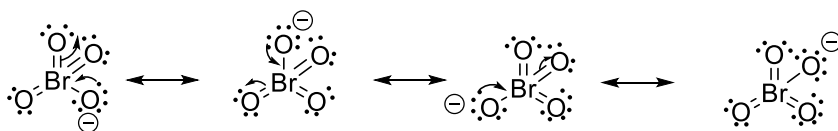


Vos réponses

1) $BrO_4^- < BrO_2^-$



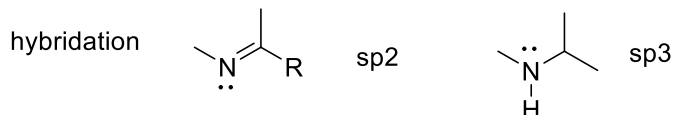
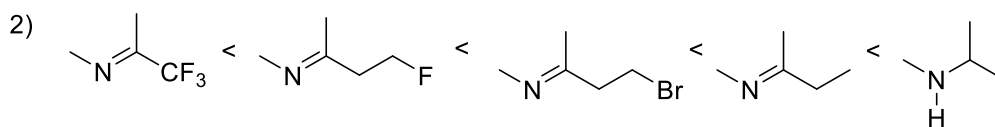
2 structures de résonance



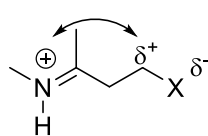
4 structures de résonance

\implies base plus stable, moins forte

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour la justification, 2 points pour les structures de Lewis avec résonance]



électrons plus stable en sp^2 , base plus stable, base moins forte



Effet inductif déstabilisant sur acide conjugué
 acide moins stable, base moins forte

Effet augmente avec électronégativité et nombre d'atomes
 diminue avec la distance

[Barème: 1 point pour l'ordre correct, 1 point pour l'hybridation, 1 point pour l'effet inductif, 1 point pour les effets de électronégativité, distance et nombre d'atomes]

Exercice 2 (14 points)

A/ Dans les molécules suivantes, indiquez par un astérisque les éléments de chiralité et les oléfines de géométrie définie. Donnez la configuration absolue de ces éléments de chiralité en utilisant les stéréodescripteurs R et S et la géométrie des oléfines avec les descripteurs E et Z et indiquer l'ordre de priorité des substituants. (9 points)

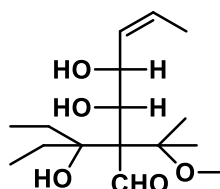
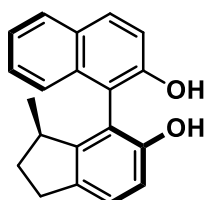


Diagram illustrating the determination of absolute configurations and double bond geometry for the molecules shown above.

Top Left: The polycyclic molecule is shown with a vertical dashed line indicating a plane of symmetry. The chiral center on the left is labeled **1R** and the chiral center on the right is labeled ***2S**.

Top Right: The molecule with the double bond is shown in two representations. On the left is a Fischer-like projection. On the right is a 3D representation where the chiral center is labeled **1S**, the double bond is labeled ***4Z**, and another chiral center is labeled ***3R**. The two representations are separated by an equals sign (=).

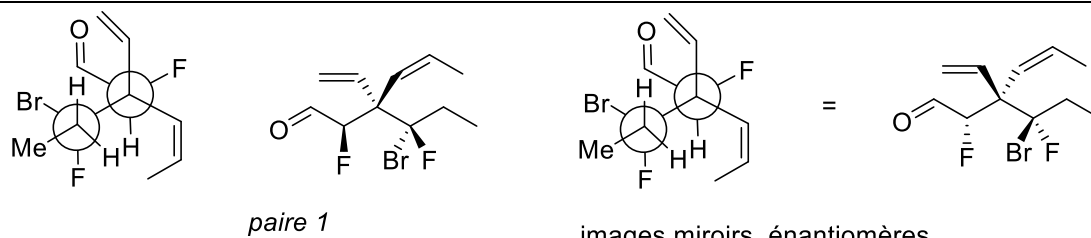
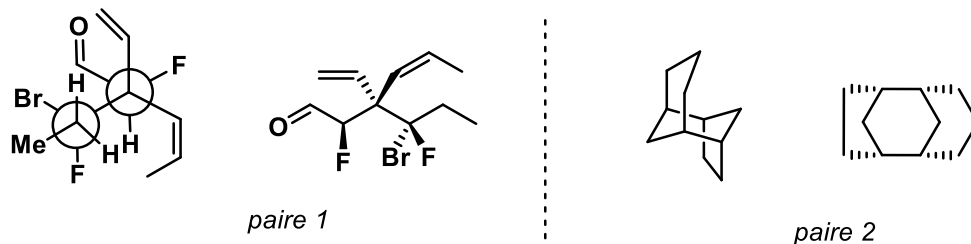
Bottom Left: Two tetrahedral structures are shown. The first is labeled **R C1** and shows a central carbon with substituents H_3C , H , C , and C (with priority labels c, d, a, b). The second is labeled **S axe2** and shows a central carbon with substituents $(C)-C$, $C-C$, $(C)-C$, and $(C)-C$ (with priority labels a', b, b', a).

Bottom Middle: A tetrahedral structure is shown with substituents b , c , d , and a . It is labeled **C1** and **S**. Below it is another tetrahedral structure labeled **C2** with substituents C , CH , O , and C (with priority labels c, b, a, d), labeled **S**.

Bottom Right: A double bond is shown with substituents b , a' , c , and a . It is labeled **DB4** and **Z**. Below it is the text: **"S" Mais H devant! \Rightarrow R** and **C3**.

[Barème: 0.5 point pour l'identification de l'élément, 0.5 point pour la priorité des substituants, 0.5 points pour la réponse correcte]

B/ Pour les paires de molécules ci-dessous, indiquez la relation stéréochimique existant entre les molécules de la paire (identiques, énantiomères, diastéréoisomères). **Vous devez justifier clairement vos réponses.** (5 points)



[Barème: points pour la conversion de chaque centre de chiralité dans la même projection que l'autre molécule : 3 centres corrects : 2 points, 2 centres : 1 points, 1 centre: 0.5 point (ou pour configuration absolue correcte), 0.5 point pour la conclusion correcte]



[Barème: points pour la conversion de chaque centre de chiralité dans la même projection que l'autre molécule : 0.5 point par centre correct (ou pour configuration absolue correcte), 0.5 point pour la conclusion correcte]

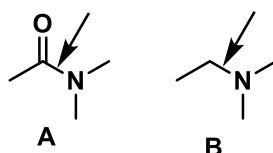
Exercice 3 (10 points)

Pour les molécules dessinées ci-dessous:

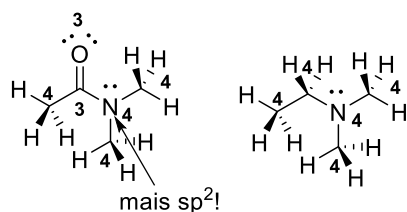
1) Pour les deux molécules, déterminer l'hybridation de tous les atomes et justifier votre choix en vous basant sur le modèle VSEPR. Si vous trouvez une ou plusieurs exceptions, justifiez la/les sur la base de structures de résonance. (3 points)

2) **Pour la molécule A uniquement**, dessinez les interactions liantes entre les orbitales atomiques de la molécule, sans diagramme d'énergie. Ajoutez les électrons de manière correcte dans toutes les orbitales. (2 points)

3) Pour la liaison C-N indiquée dans les molécules A et B, construisez les orbitales moléculaires à partir des orbitales atomiques. Dessinez les orbitales pour la liaison C-N des molécules A et B dans le même diagramme d'énergie, en prenant soin de montrer clairement des différences d'énergie (s'il y en a). L'une des deux liaisons C-N est plus courte que l'autre. Laquelle? Justifier votre réponse par une interaction supplémentaire entre orbitales (5 points)



1)



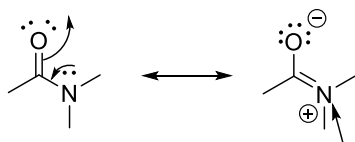
H = s

4 substituants = sp^3 (répulsion des électrons minimale selon VSEPR)

3 substituants = sp^2 (répulsion des électrons minimale selon VSEPR)

2 substituants = sp (répulsion des électrons minimale selon VSEPR)

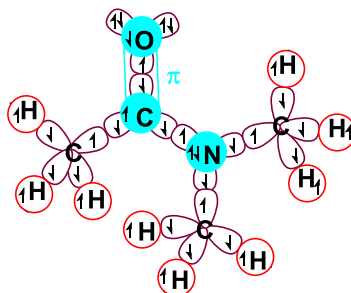
1 exception: géométrie nécessaire aux structures de résonance



3 substituants = sp^2

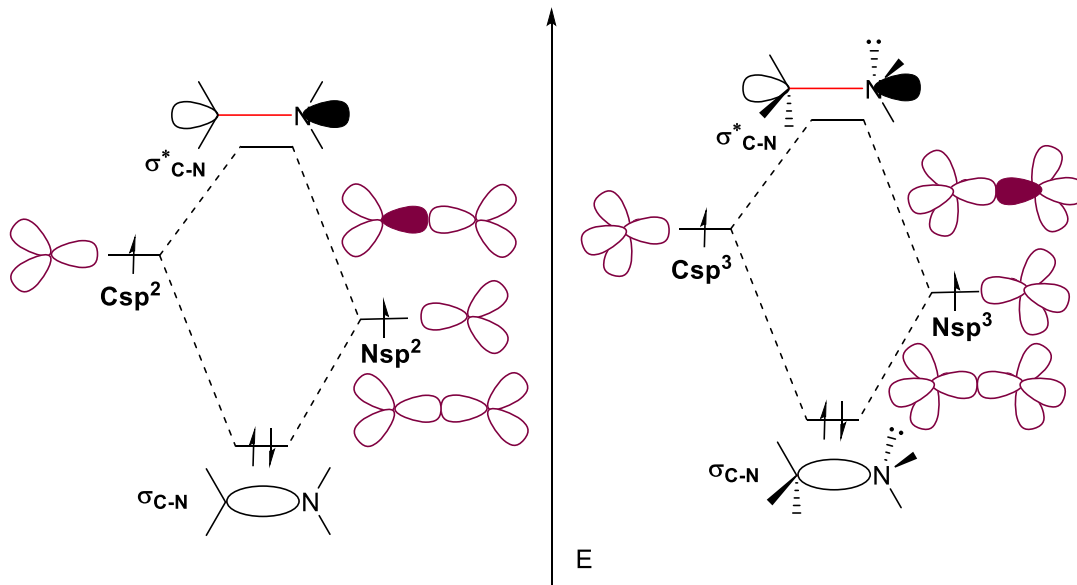
[Barème: 1.5 points pour la structure avec hybridation sans les exceptions (tous corrects : 1.5 point, -0.5 point par atome incorrect). 0.5 point pour la justification VSEPR. 1 point pour l'exception avec la structure de résonance]

2)

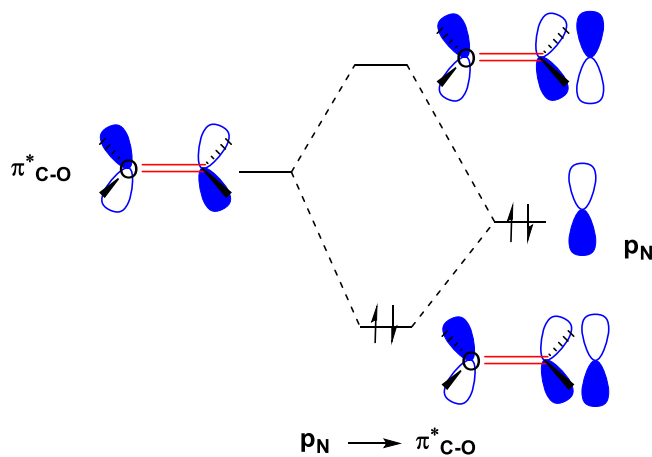


[Barème: 1.5 points pour les orbitales (0.5 point enlevé par atome incorrect), 0.5 point pour les électrons (1 erreur tolérée). Les dessins illisibles sont incorrects.]

3)



A cause du plus grand caractère S, le système sp^2 est plus bas en énergie.-



interaction p_N vers π^*_{C-O} conduisant à une double liaison partielle plus courte possible que pour la molécule A!

[Barème: 3 points pour la formation des orbitales moléculaires C-N (2 points structures, 1 point énergie, 2 points pour la liaison plus courte (0.5 points réponses, 1 point pour la structure des orbitales, 0.5 points pour leur énergie)]