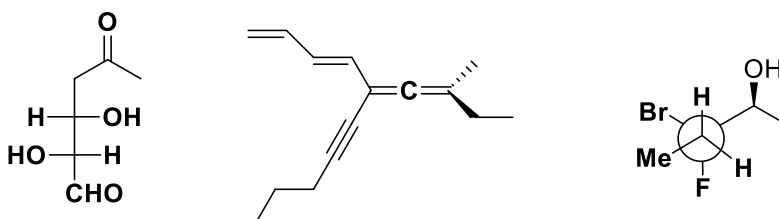


Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

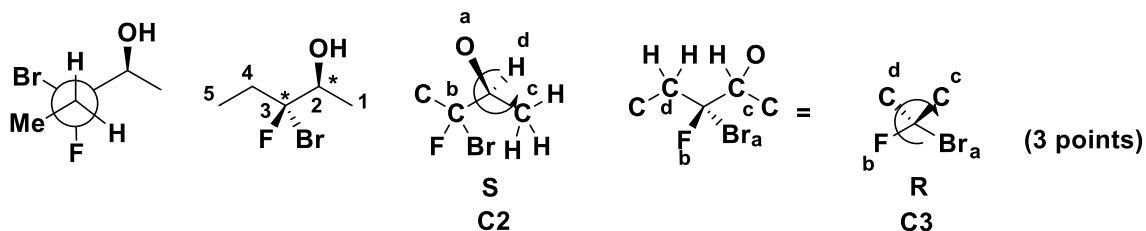
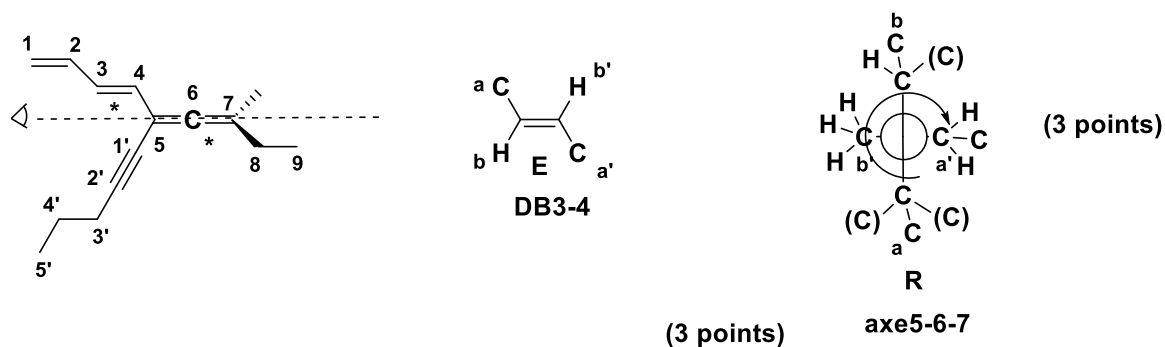
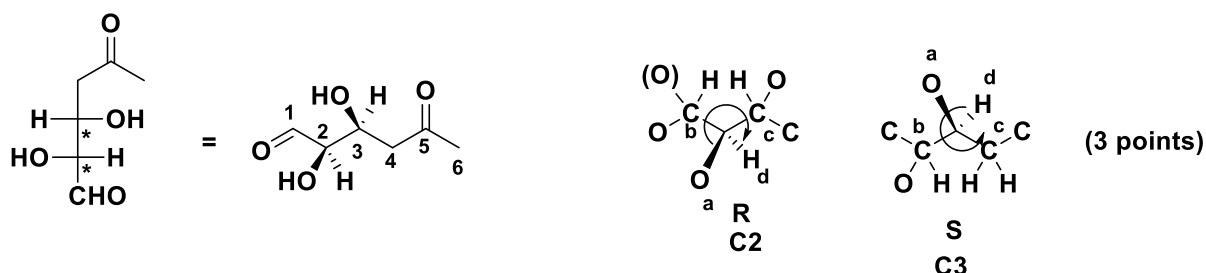
Exercices - Séance n°3 – 7 Mars 2025 - Solutions

Exercice 1 (9 points, examen 2021)

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)



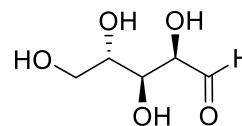
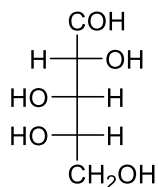
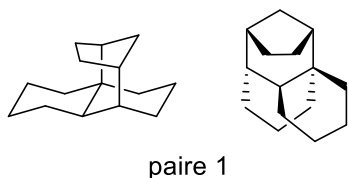
Solutions



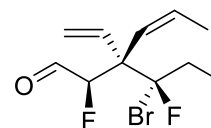
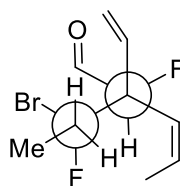
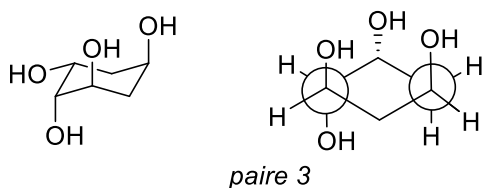
[Barème: 0.5 point pour l'identification de l'élément, 0.5 point pour la priorité des substituants, 0.5 points pour la réponse correcte]

Exercice 2 (15 points, 2017-2023)

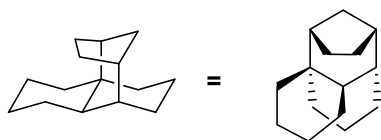
Pour les paires de molécules ci-dessous, indiquez la relation stéréochimique existant entre les molécules de la paire (identiques, énantiomères, diastéréoisomères). **Vous devez justifier clairement vos réponses.**



paire 2

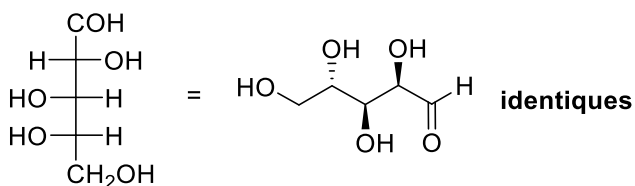


paire 4

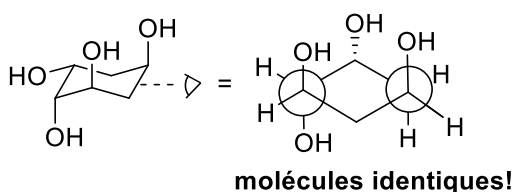
Paire 1

images miroirs: énantiomères

[Barème: 2 points pour la conversion de chaque centre de chiralité dans la même projection que l'autre molécule (ou pour configuration absolue correcte), 5 centres: 2 points, 4 centres: 1 point, 3 centres: 0.5 points, 0.5 point pour la conclusion correcte]

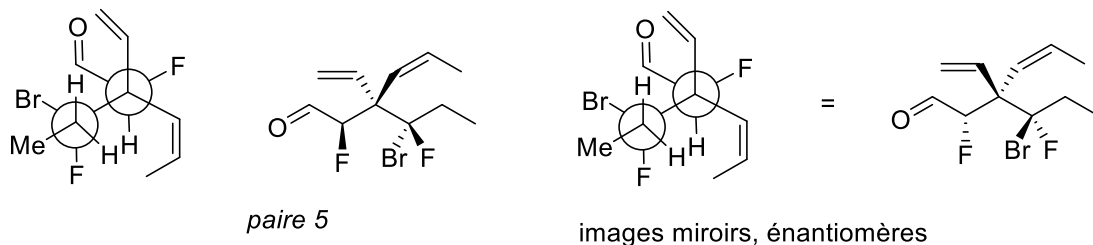
Paire 2

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

Paire 3:

[Barème: points pour la conversion de chaque centre de chiralité dans la même projection que l'autre molécule (ou pour configuration absolue correcte), 4 centres: 2 points, 3 centres: 1 point, 2 centres: 0.5 points, 0.5 point pour la conclusion correcte]

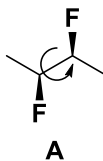
Paire 4:

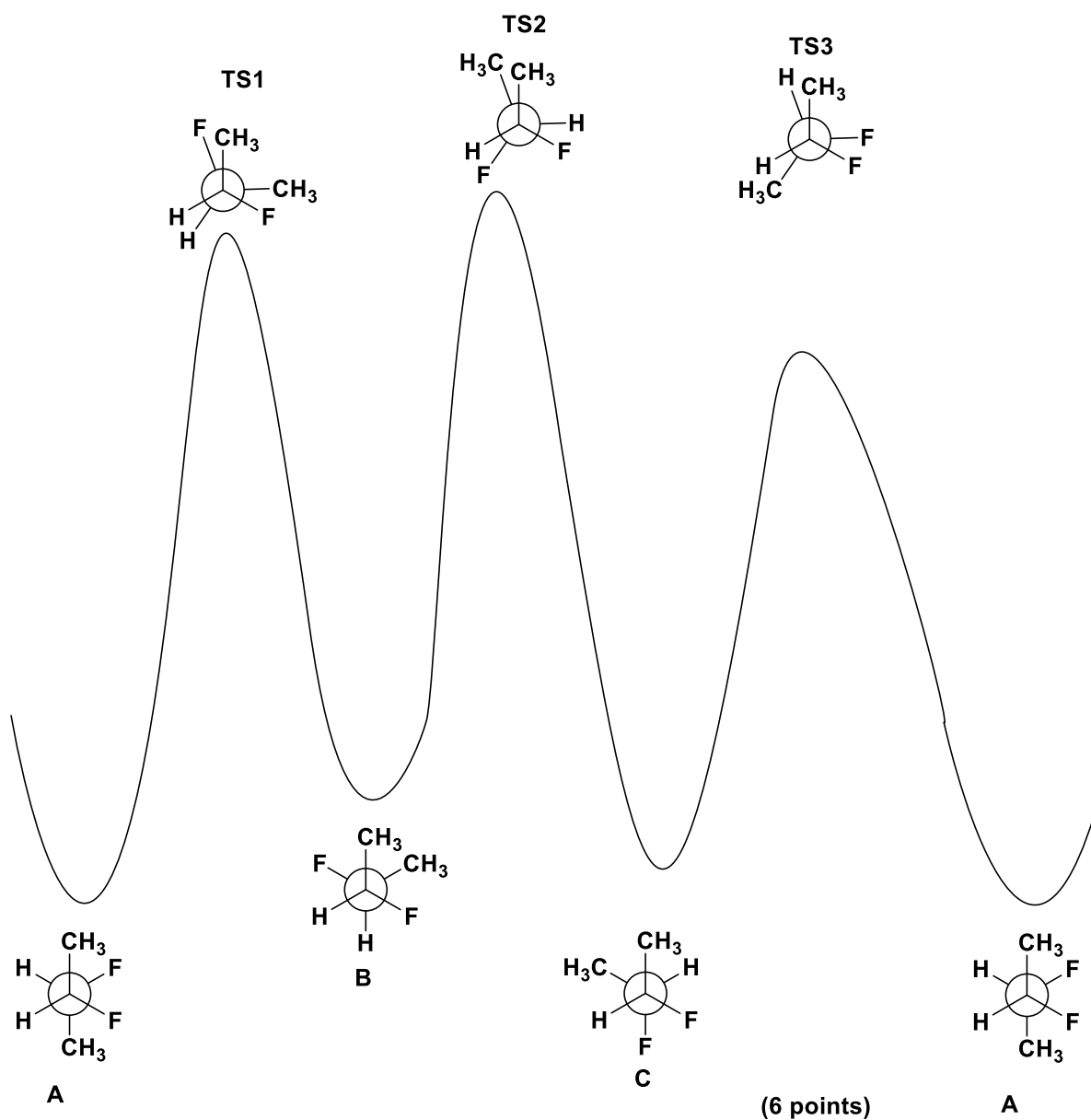


[Barème: points pour la conversion de chaque centre de chiralité dans la même projection que l'autre molécule : 3 centres corrects : 2 points, 2 centres : 1 points, 1 centre: 0.5 point (ou pour configuration absolue correcte), 0.5 point pour la conclusion correcte]

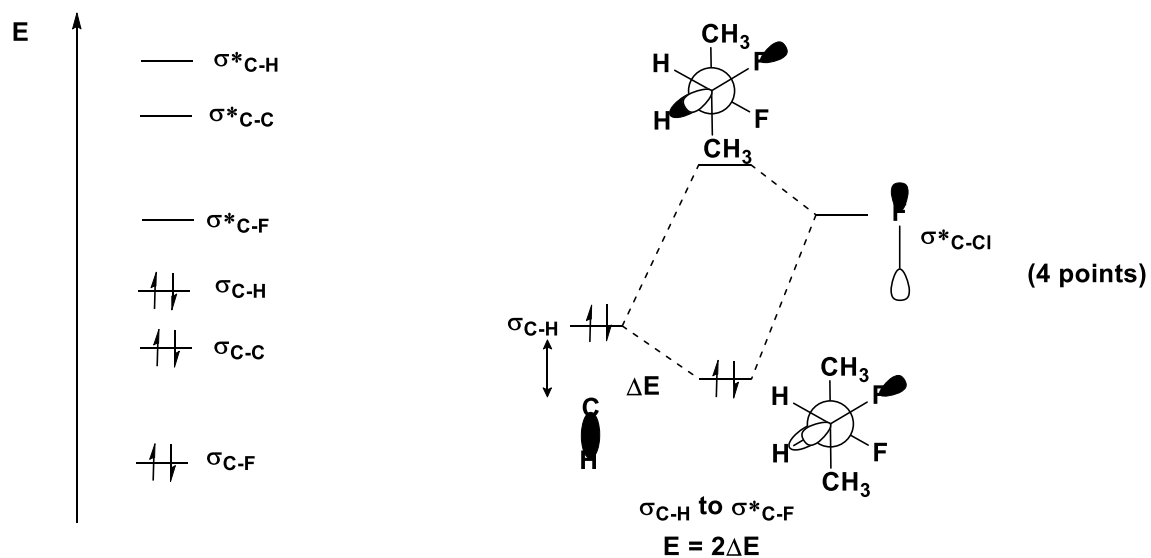
Exercice 3 (25 points, examen 2021, 2023)

Faire une analyse complètes des conformères obtenus par rotation autour de la liaison indiquée pour la molécule **A**. Considérer les interactions stériques et orbitales. Pour les interactions orbitales: Ne considérer que **les deux interactions orbitales les plus favorables pour votre analyse** et dessiner les interactions orbitales et le diagramme d'énergie **uniquement pour la plus favorable des interactions**. Dessiner finalement le profil d'énergie complet pour la rotation de la liaison (16 points).





2 Interactions orbitales dominantes: 1) $\sigma_{\text{C-H}}$ vers $\sigma^*_{\text{C-F}}$ 2) $\sigma_{\text{C-C}}$ vers $\sigma^*_{\text{C-F}}$



Analyses des énergies:**Interactions stériques:**

éclipsée $\text{Me-Me} > \text{Me-F} > \text{F-F} > \text{Me-H} > \text{F-H} > \text{H-H}$ gauche $\text{Me-Me} > \text{Me-F} > \text{F-F}$

A: stérique: 2x gauche Me-F, 1x gauche F-F, orbitales: 2x $\sigma_{\text{C-H}}$ vers $\sigma^*_{\text{C-F}}$

B: stérique: 2x gauche Me-F, 1x gauche Me-Me, orbitales: X

C: stérique: 1x gauche Me-Me, 1x gauche F-F, orbitales: 2x $\sigma_{\text{C-C}}$ vers $\sigma^*_{\text{C-F}}$

Energies: $A < C \ll B$

(6 points)

TS1: stérique éclipsé: 2x Me-F, 1x H-H

TS2: stérique éclipsé: 1x Me-Me, 2x H-F

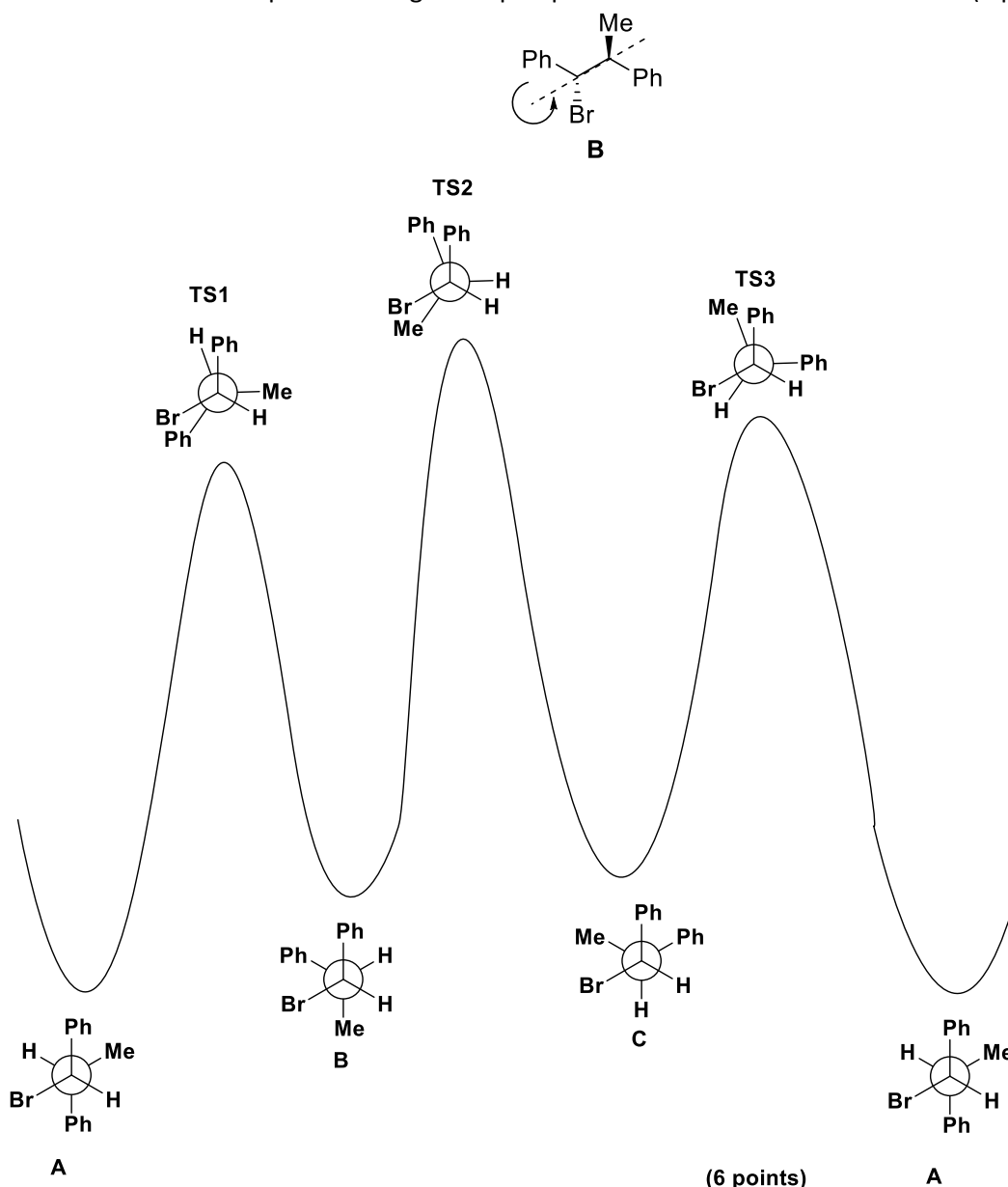
TS3: stérique éclipsé: 2x Me-H, 1x F-F

Energies: $\text{TS3} < \text{TS1} \leq \text{TS2}$ (différences pas très grandes)

[Barème: 1 point pour la structure de chaque conformère, 4 points pour l'analyse des orbitales avec diagramme, 6 points pour l'analyse des interactions sur les conformères et le diagramme d'énergie en résultant]

b) Faire une analyse complète des conformères obtenus par rotation autour de la liaison indiquée pour la molécule **B**. Dans ce cas, il suffit de considérer uniquement les interactions stériques.

Dessiner finalement le profil d'énergie complet pour la rotation autour de la liaison. (9 points)



Analyses des énergies basée sur la stérique
Ph > Me > Br > H

A: gauche Me-Ph, gauche Ph-Br

B: gauche Ph-Ph, gauche Ph-Br, gauche Me-Br

C: gauche Ph-Ph, gauche Ph-Me, Gauche Me-Br

Energies: A <<B<C

TS1: éclipsé: Br-Ph, Ph-H, Me-H

TS2: éclipsé: Ph-Ph, Br-Me, H-H

TS3: éclipsé: Br-H, Me-Ph, Ph-H

Energies: TS1 < TS3 < TS2 (différences pas très grandes)

(3 points)