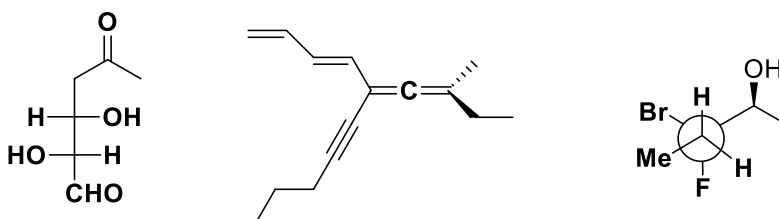


## Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

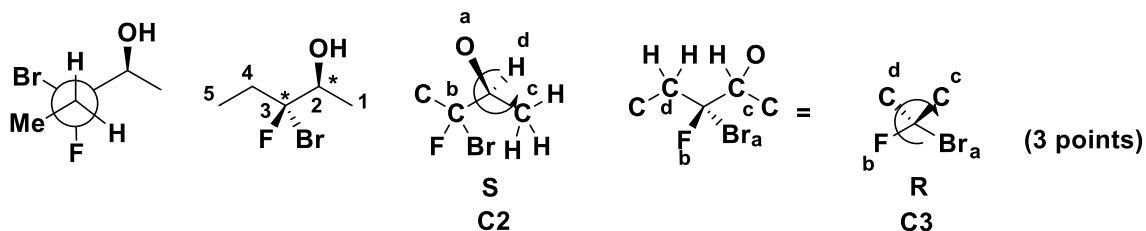
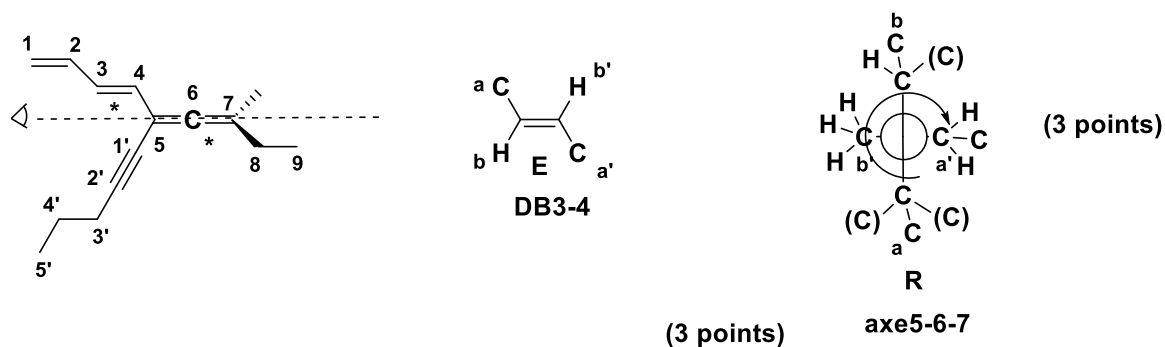
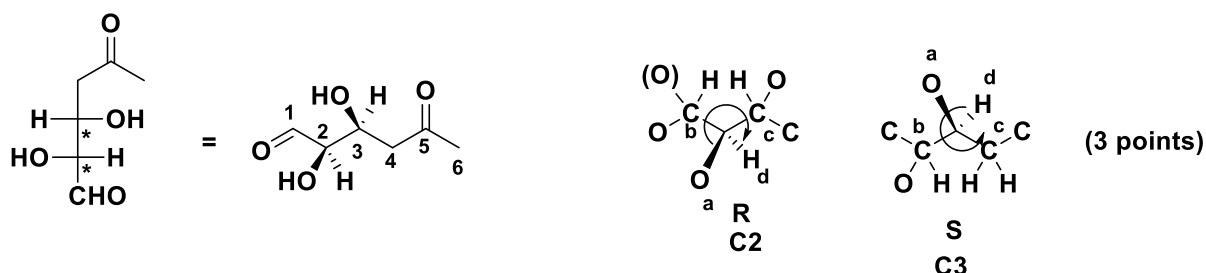
### Exercices - Séance n°3 – 7 Mars 2025 - Solutions

#### 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



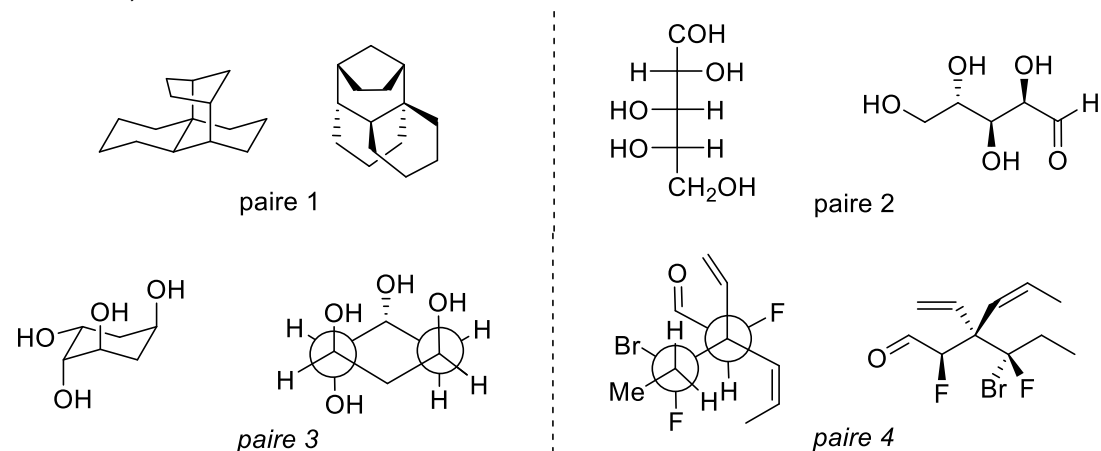
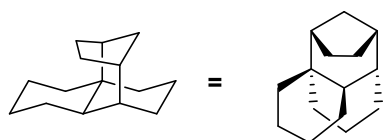
[Barème: 0.5 point pour l'identification de l'élément, 0.5 point pour la priorité des substituants, 0.5 points pour la réponse correcte]

**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.**

Commentaire général: pour résoudre cet exercice, il faut redessiner l'une des molécules dans la même projection que l'autre. Dans la solution ci-dessous, une alternative est proposée, mais naturellement il est aussi possible de procéder dans l'"autre sens".

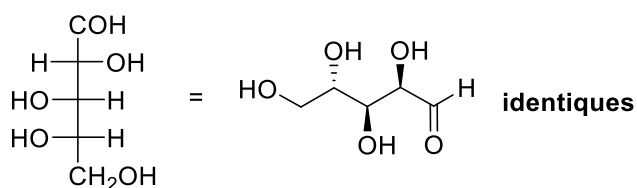
On peut alors les comparer comme étant identiques, images miroirs non identiques = énantiomères ou alors non-identiques mais pas images miroirs (diastéréoisomères). On peut également argumenter avec la configuration absolue des stéréocentres R ou S: Si tous les centres ont la même configuration, les molécules sont identiques. Si tous les centres sont inversés, ce sont des énantiomères. Dans les autres cas, on a des diastéréoisomères.

**Paire 1**

**images miroirs: énantiomères**

En regardant la molécule de gauche depuis en haut, on pivote la molécule à 90° dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, puis on met le cyclohexane central dans le plan et dessine le résultat. On obtient des images miroirs, donc des énantiomères.

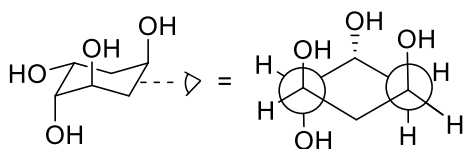
[Barème: 2 points pour la conversion de chaque centre de chiralité dans la même projection que l'autre molécule (ou pour configuration absolue correcte), 5 centres: 2 points, 4 centres: 1 point, 3 centres: 0.5 points, 0.5 point pour la conclusion correcte]

**Paire 2**

Selon Fischer, toutes les substituant latéraux de la chaîne sortent du plan. Pour comparer, on prend la molécule de gauche et on tourne de 90° dans le sens des aiguilles d'une montre. On dessine ensuite le premier carbone avec un angle vers le bas, le second vers le haut, le troisième vers le bas et le 4<sup>ème</sup> vers le haut. On obtient alors une molécule identique.

[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:

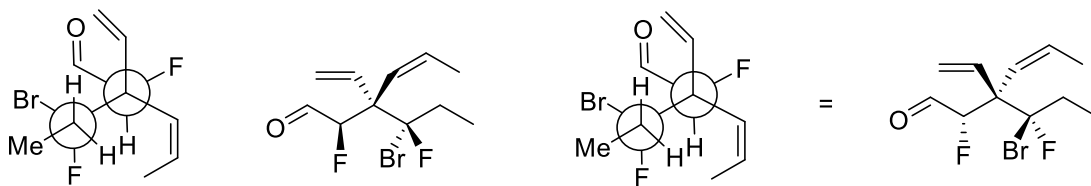


**molécules identiques!**

On regarde la molécule de gauche depuis la droite, en suivant exactement les axes du cyclohexane. Selon Newman, le cercle est mis pour les centres qui se trouvent derrière. Pour le centre à l'extérieur de l'axe, on indique par un pointillé que le substituant se trouve en-dessous du cyclohexane. On obtient alors une molécule identique.

[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:



paire 5

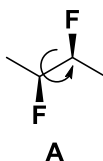
images miroirs, énantiomères

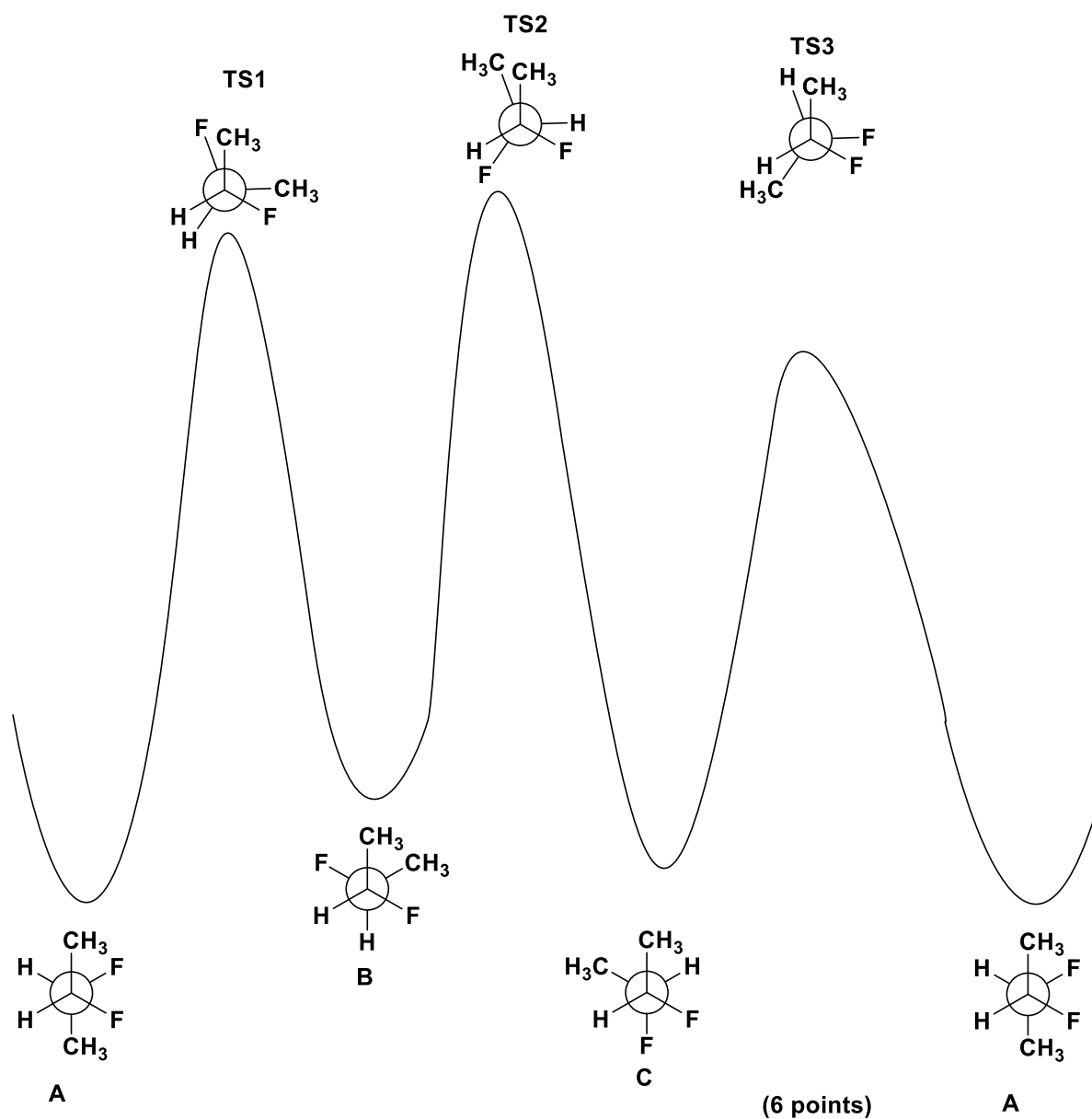
En partant de la molécule de gauche, on tourne la molécule de 90° vers la droite. Le centre avec le Br vient alors vers le bas, le centre suivant vers le haut et ensuite le centre avec le F de nouveau vers le bas. On obtient alors une molécule qui est l'image miroir de celle de droite.

[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]

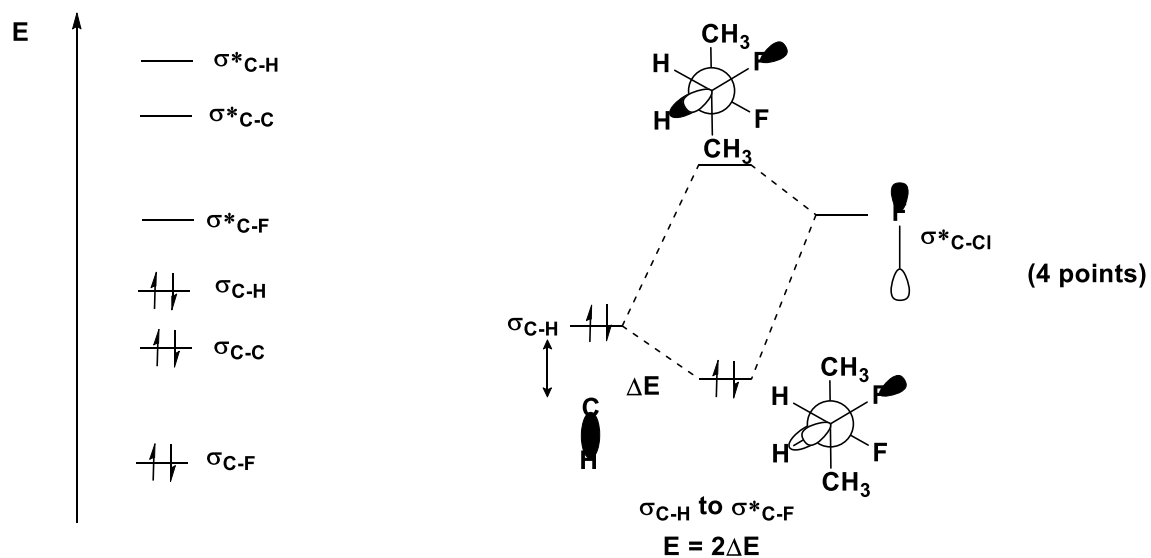
### Exercice 3 (25 points, examen 2021, 2023)

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)  $\sigma_{C-H}$  vers  $\sigma^*_{C-F}$  2)  $\sigma_{C-C}$  vers  $\sigma^*_{C-F}$



**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

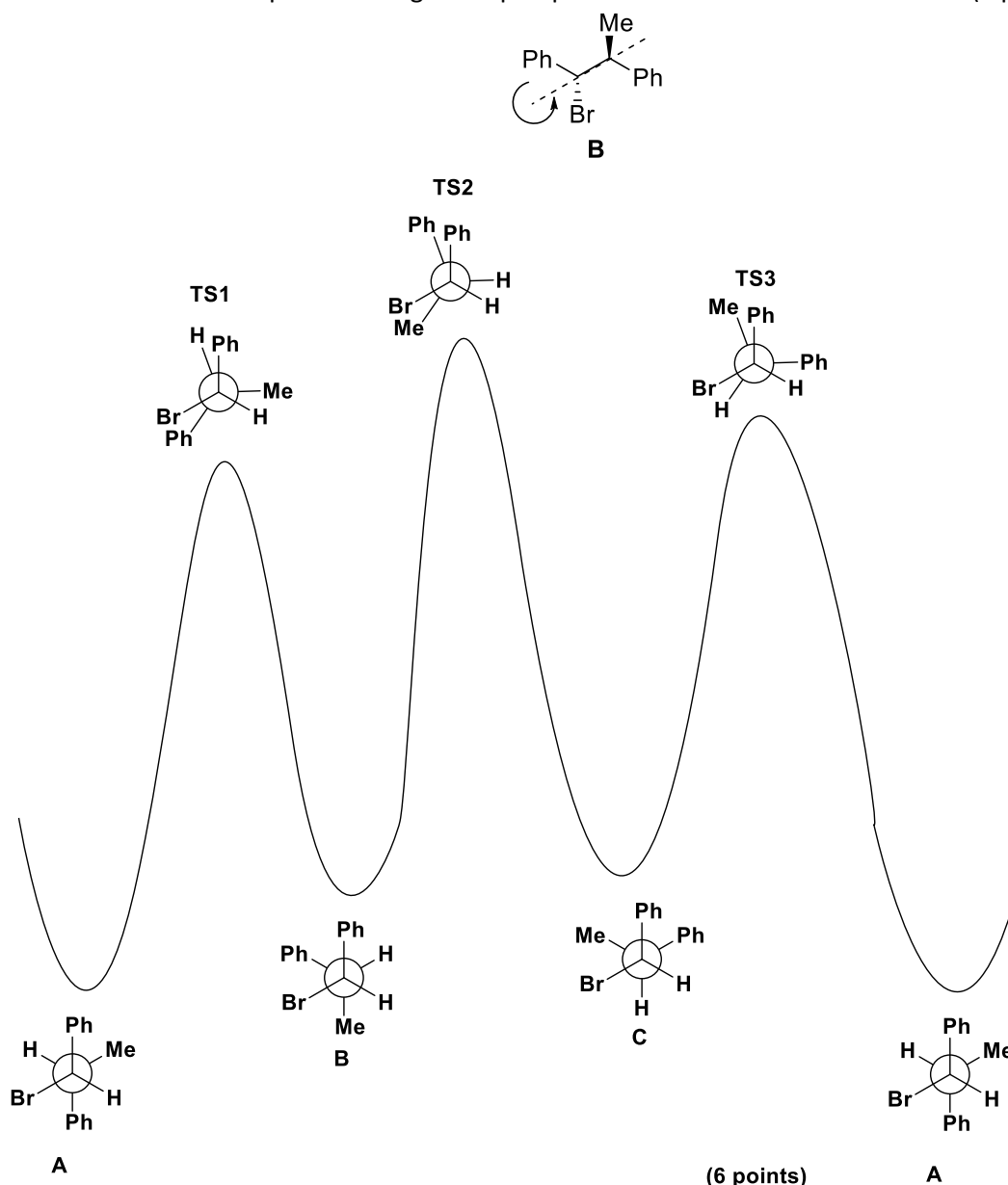
**TS3:** stérique éclipsé: 2x Me-H, 1x F-F

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)