

TD n°2



QCM 1 :

Tout objet non superposable à son image, dans un miroir, est chiral.

- 1) Il s'agit de l'alanine. Tous les sucres, AA, base ADN sont chiraux (hormis la glycine)
- 2) Ce centre est assimilable à un carbone asymétrique donc chiral.
Cependant la chiralité ne nécessite pas forcément de C*
- 3) Composé Méso → achiral. (plan de symétrie passant par C2 et C3)
- 4) Les doubles liaisons empêchent la rotation des liaisons. La molécule est chirale. Il s'agit ici d'un allène.
- 5) Chirale
- 6) Achirale car on a un plan de symétrie passant par les carbones 1 et 4.

→ D

QCM 2 :

Corrigé pendant la séance de révision stéréo.

→ A

QCM 3 : Postulat de Hammond.

Il s'agit d'une réaction entre A et B, qui conduit à deux produits C et D. Il y a deux voies possibles, chacune possédant 2 états de transition, donc deux étapes, et un intermédiaire réactionnel. Les deux voies possèdent des niveaux d'énergies différents.

1) Pour la cinétique, on regarde les niveaux d'énergie des états de transition, et pour la thermodynamique, on regarde les niveaux d'énergie des produits.

La voie 2 (en pointillé) possède des états de transition bien plus élevés en énergie que la voie 1 (en gras), sa cinétique est donc moins favorisée, car il faut franchir un cap beaucoup plus élevé, l'énergie d'activation à fournir est plus grande. Par contre, lorsque l'on compare les produits C et D, pour apprécier la thermodynamique de la réaction, on voit que le produit D possède un niveau d'énergie inférieur au produit C, donc la voie 2 libère plus d'énergie, donc plus exothermique.

2) D'après le postulat de Hammond, la structure de l'état de transition se rapprochera de celle de la molécule isolable la plus proche en énergie. On regarde le diagramme énergétique, les niveaux d'énergie des états de transition E1 et E2 sont beaucoup plus proches respectivement des intermédiaires réactionnels IR1 et IR2 que des réactifs de départ (A et B). Et dans le cas de la présence de carbocation, la structure des états de transition se rapprochera plus de celle du carbocation le plus haut en énergie.

3) Pour déterminer l'étape cinétiquement déterminante, on regarde laquelle requiert la plus grande énergie d'activation (différence d'énergie entre les réactifs et l'état de transition, c'est une énergie à fournir, pour activer les réactifs, pour que la réaction puisse se dérouler).

Pour la voie 1, on s'aperçoit que l'Ea pour passer d'A+B à E1 est bien plus grande que celle requise pour passer de IR1 à E2. L'étape cinétiquement déterminante est donc la première. Pour la voie 2, l'Ea à fournir est plus grande pour la deuxième étape, c'est à dire entre IR2 et E4, don l'étape cinétiquement déterminante est la deuxième.

4) La réaction est sous contrôle thermodynamique lorsque le produit formé est de plus basse énergie.

5) En effet, plus le l'intermédiaire réactionnel est stabilisé, plus la réaction est rapide. Dans le cas d'un carbocation, sa stabilité détermine la cinétique qui sera plus ou moins rapide, l'Ea sera abaissé si l'intermédiaire réactionnel est stabilisé.

→ A

QCM 4 :

- 1) A : 3 Id+
B : 1 Id+
A>B
- 2) A : doublet déjà sur l'orbitale sp²
B : doublet délocalisé
A>B
- 3) A : doublet renforcé par Id+
B : doublet délocalisé
A>B
- 4) A : F plus électronégatif. 2 effets Id-
B : 2 effets Id+
A<B
- 5) A : Le doublet du NH₂ est plus délocalisé (jusqu'au NO₂), la basicité diminue
B : La mésomérie est moins importante, donc le doublet est moins délocalisé. La basicité augmente.
A<B

→ C

QCM 5 : Plus le H est labile, plus la fonction est acide.

Plus le OH est appauvri en e⁻, plus l'acidité augmente.

- A) Le doublet du O est délocalisé (mésomérie π-σ-π) dans le cycle. Cela déstabilise la liaison OH.
- B) 1 Id+ stabilise la liaison OH
- C) Particularité des halogènes ils ont un effet Id attracteur plus fort que la mésomérie, on a alors ici : 1 inductif attracteur qui déstabilise la liaison OH. (cependant cet effet est moins attracteur que la mésomérie comme dans l'exemple qui suit.)
- D) La fonction acide carbo déstabilise la liaison OH par effet M attracteur du =O.

E) 2 Id+.

→ 4

QCM 6 :

- 1) Charge + électrophile
- 2) Benzène : cycle à 6 carbones avec 3 doubles liaisons, saturé en e- → nucléophile
- 3) BF₃ : acide de Lewis présentant une case vide sur le B donc un manque D'e- → électrophile
- 4) Doublet du N → nucléophile
- 5) Le Li alcalin est chargé + donc C₂H₅ est - → nucléophile.
- 6) Ni nucléophile, ni électrophile. → stabilité ++ (pKa=50)
- 7)
- 8) Anion → nucléophile

→ C

QCM 7 :

→ B

QCM 8 :

Pour que les réactions acido-basiques soient fortement déplacées vers les produits, il faut que le pKa de l'acide soit plus bas que le pKa de la base.

- 1) L'acide carboxylique a un pKa= 4 (remonté un peu par le groupement phényl) mais reste au dessous du pKa=9 de NH₃ → pKa base > pKa acide → réaction
- 2) La base a un pKa= -2 et l'acide carboxylique pKa=4 → pKa base < pKa acide → pas de réaction
- 3) pKa base < pKa acide → pas réaction
- 4) pKa base > pKa acide → réaction
- 5) pKa base < pKa acide → pas réaction

→ E