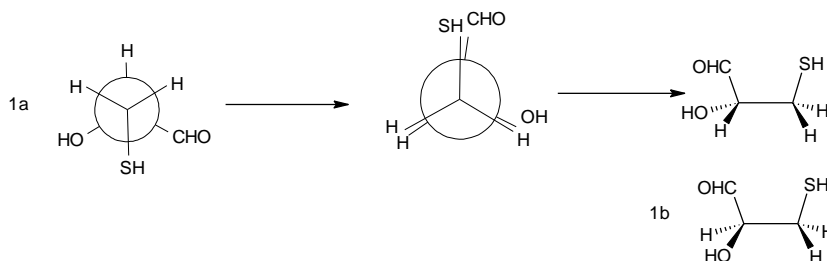


Correction TD 2009 n°2

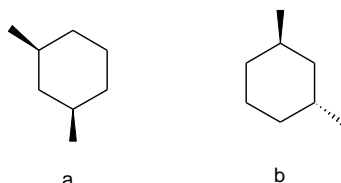
Exercice 1: Réponse C

1. **FAUX.** a et b sont énantiomères. (ATTENTION le C₃ n'est pas asymétrique!!)

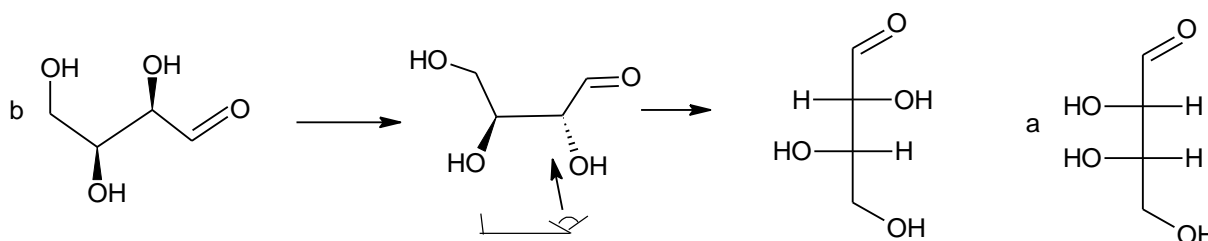


2. **FAUX.** Pas de carbones asymétriques.

3. **VRAI.** Méthode : passer les 2 molécules dans le plan comme ci-dessous, et vous voyez tout de suite que ce sont des diastéréo-isomères.



4. **FAUX.** Ils sont diastéréo-isomères.



5. **VRAI.** Faire les configurations : à gauche on est **S**, à droite on est **R**.

CIP : a : NH₂; b : COOH; c : CH₃; d : H .

6. **VRAI.** Le a est de configuration Z, et le b de configuration E; ils sont diastéréo-isomères.

Exercice 2: Réponse E

1. **FAUX.** ConforMATION SYN (comme je vous l'ai dit, sur le diagramme, étant donné que l'on ne se trouve pas dans un puit d'énergie) . cf. diagramme dans le poly.

2. **VRAI.**

3. **FAUX.** Il n'existe pas de conformère décalé droit.

4. **VRAI.**

5. **VRAI.**

6. **FAUX.** Stéréo-isomères de configuration.

Exercice 3: Réponse B

1. **VRAI.** On voit ici que le ΔG de la voie 1 est inférieur à celui de la voie 2, donc la voie 1 conduit à une réaction plus exergonique que la voie 2. Cinétiquement parlant les états de transitions 1 et 3 sont plus stables que l'état de transition 2 donc la voie 2 est cinétiquement plus favorisée.

2. **VRAI.** On compare les ET 1 et 2, et on voit que ET₁ est plus proche de l'IR que

3. **FAUX.** L'étape cinétiquement déterminante est celle dont l'énergie d'activation est la plus élevée; au niveau de la voie 2 c'est l'étape 1 qui est cinétiquement déterminante.

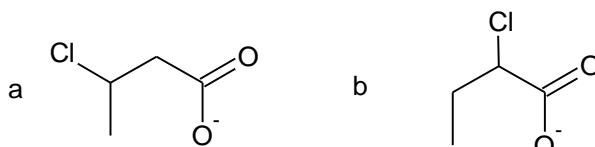
4. **FAUX.** Voie 1 : contrôle thermodynamique; Voie 2 : contrôle cinétique; donc sous contrôle cinétique, le produit majoritaire sera C.

5. **VRAI.**

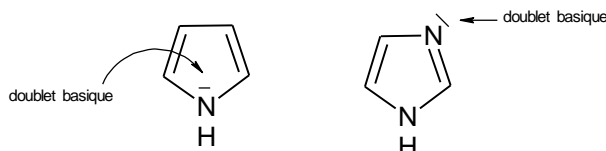
6. **FAUX.** On a qu'un seul IR, mais plusieurs Etats de transitions, donc moins on a d'états de transition plus la réaction est rapide.

Exercice 4 : Réponse A

- a.** Cas particulier, pas vraiment expliquer en cours, en gros il faut regarder la capacité de l'Oxygène et de l'Azote à donner leur proton H^+ ; O est plus électronégatif que N, donc au niveau charge partielle négative δ^- , O est supérieur à N, donc il aura plus tendance à prendre une charge formelle - en donnant son proton H^+ que l'atome d'azote.
- b.** On prends les espèces anioniques et on étudie respectivement la stabilité des oxyanions; la seule différence que l'on observe est la présence du CH_3 en ORTHO (vous reverrez plus tard ce que cela veut dire) du groupement COO^- . CH_3 un effet inductif donneur (+I) qui se répercute à travers les liaisons σ , cela déstabilise l'oxyanion, donc la molécule a est moins stable que b. On en conclue que b est plus acide que a.
- b.** Effet Inductif attracteur plus proche en b qu'en a donc en b, l'oxyanion est plus stabilisé qu'en a, donc b base plus stable que a, du coup b plus acide que a.



- a.** Pour les amines, on garde la forme neutre, ici les formes neutres sont l'aniline en a et la cyclohexanamine en b; aniline : doublet délocalisé, donc moins basique que la cyclohexanamine où le doublet est localisé.
- a.** Même chose on prend les formes neutres. Le pyrrole (a) à son doublet basique, qui est délocalisé, contrairement à l'imidazole où son doublet basique est localisé dans une orbitale hybride sp^2 .



Exercice 5 : Réponse A

- Electrophile.** Création d'un centre électrophile due à la présence de l'effet inductif attracteur (-I) du Cl sur le C_1 .
- Nucléophile.** Comme le prof l'a dit en cours, à partir du moment où une espèce est chargée négativement, elle est nucléophile (fort ou faible on s'en fiche).
- Electrophile.** $ZnCl_2$: Acide de Lewis. Tous les acides de Lewis sont électrophiles.
- Nucléophile.** On a un doublet présent sur le phosphore.
- Nucléophile.** Cas particulier!! Tout les composés $RMgX$ (R = radical carbonés, X : halogène) que l'on appelle les réactifs de Grignards, sont en réalité de très bon nucléophiles, en effet CH_3MgBr se présente sous la forme CH_3^- (carbanion, très nucléophile).
- Ni l'un ni l'autre.**
- Nucléophile.** Carbanion.
- Electrophile.** Ion ammonium chargé positivement, directement électrophile.

Exercice 6 : Réponse C

- Elimination.**
- Acido-basique.**
- Substitution**
- Transposition.**
- Addition (inverse de l'élimination)**
- Oxydation.**

Exercice 7 : Réponse E.

$$pK_{a_{base}} - pK_{a_{acide}} > 0$$

- Déplacée.** Base : ammoniac
- Non déplacée.** Les 2 espèces ont encore leur proton.
- Déplacée.** Base : l'ion hydrure
- Non déplacée.** Base : pyridine.
- Déplacée.** Base : $tBuO^-$

