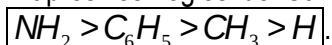


Exercice 1 : Dédoubllement d'une amine chirale : la 1-phényléthylamine A (d'après BTS 2006)

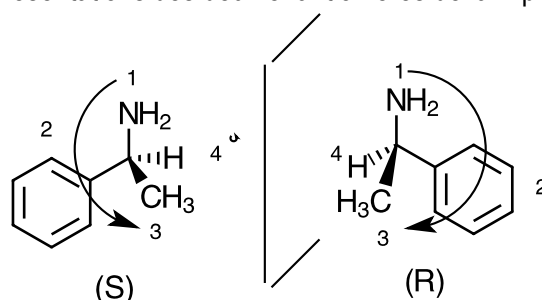
1.a. Deux molécules sont énantiomères si elles sont **images l'une de l'autre dans un miroir plan mais non superposables**.

b. La 1-phényléthylamine possède **un carbone asymétrique** et donc présente deux stéréoisomères de configuration, formant un couple **d'énantiomères**.

D'après les règles de Cahn, Ingold et Prélog, l'ordre de priorité des substituants du carbone asymétrique est :

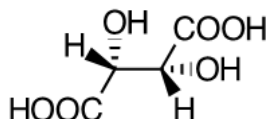


On obtient donc les deux représentations des deux énantiomères de la 1-phényléthylamine suivantes :

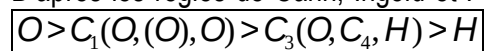


c. Deux **énantiomères** possèdent les **mêmes propriétés physiques** et en particulier les mêmes températures d'ébullition et ne sont donc **pas séparables par distillation**.

2.1. a) On peut obtenir la représentation de Cram du (+)-acide tartrique selon le modèle de l'énoncé :

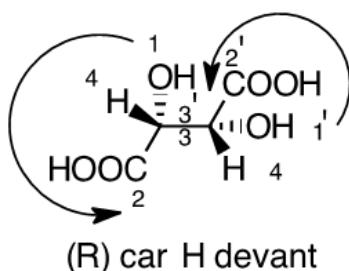


2.1.b) L'acide tartrique présente **deux carbones asymétriques identiquement substitués : les carbones 2 et 3**. D'après les règles de Cahn, Ingold et Prélog, l'ordre de priorité des substituants du carbone 2 par exemple est :



On obtient un classement analogue pour le carbone 3.

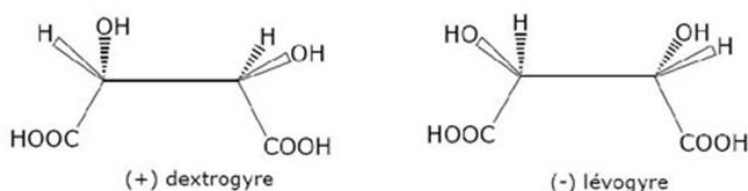
Les deux carbones asymétriques sont de configuration absolue (R) car le sens de rotation du premier au troisième substituant dans l'ordre de priorité se fait dans le **sens inverse des aiguilles d'une montre** mais **l'atome d'hydrogène dernier dans l'ordre de priorité est représenté vers l'avant**.



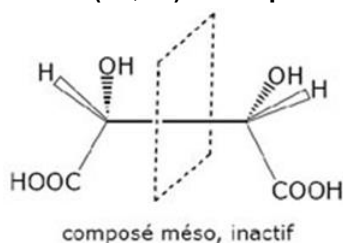
c) L'indication (+) signifie qu'une solution de ce stéréoisomère (2R,3R) de l'acide tartrique placée dans un polarimètre fait tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement dans le sens des aiguilles d'une montre (stéréoisomère dextrogyre). Son pouvoir rotatoire spécifique est positif.

2.2 a) L'acide tartrique présente **deux carbones asymétriques identiquement substitués**, il possède donc au maximum **quatre stéréoisomères**. La présence d'un plan de symétrie chez l'un des stéréoisomères met en évidence un composé méso achiral : il n'y a donc que 3 stéréoisomères de l'acide tartrique.

Le couple d'énantiomères correspond aux stéréoisomères (2R,3R) (dextrogyre) et (2S,3S) (lévogyre) .



Le composé **méso** correspond au stéréoisomère (2S,3R) identique au (2R,3S).



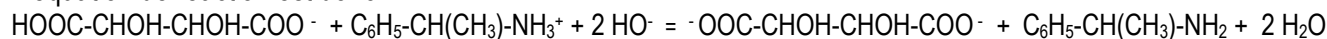
b) Le (-)-acide tartrique correspond à l'énantiomère du (+)-acide tartrique, soit le stéréoisomère (2S,3S).

3. Dédoublément de la 1-phényléthylamine A

3.1 Lorsqu'on fait réagir l'un des sels avec la solution aqueuse de soude, le **groupe ammonium**

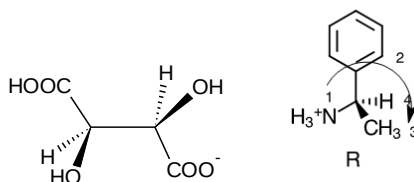
—NH_3^+ et le groupe carboxyle —COOH , **aux propriétés acides, réagissent avec les ions hydroxyde** pour se transformer en groupe amino —NH_2 et en carboxylate : la **1-phényléthylamine** est donc obtenue (avec une configuration correspondant à celle de l'ion ammonium du sel traité).

L'équation de réaction est donc :



3.2 Ce sel correspond au sel du (+)-acide tartrique avec l'acide conjugué de la (S) 1-phényléthylamine, il s'agit donc du sel **C** qui cristallise.

L'autre sel **D** correspond au sel du (+)-acide tartrique avec l'acide conjugué de la (R) 1-phényléthylamine, sa représentation est donc :



3.3 a) Les deux sels **C** et **D** sont des stéréoisomères de configuration mais ils ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir plan (on aurait dans ce cas inversion de la configuration de tous les atomes de carbone asymétrique et non d'un seul) : ce sont donc des **diastéréoisomères**.

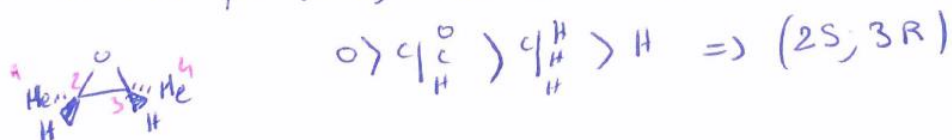
b) Des **diastéréoisomères n'ont pas les mêmes propriétés physiques**, en particulier leurs propriétés de solubilité différent : ainsi le sel **C** cristallise après refroidissement alors que le sel **D** reste en solution.

c) Deux énantiomères ne sont pas aisément séparables. En les faisant réagir avec une substance chirale selon une réaction renversible, on forme des paires de diastéréoisomères qui sont eux aisément séparables. Après séparation, la réaction inverse permet de retrouver les énantiomères cette-fois séparés.

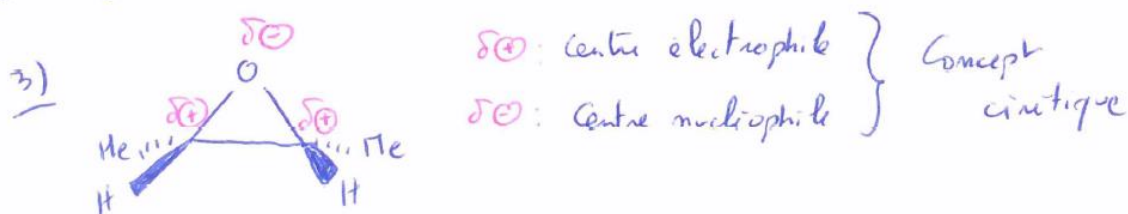
Exercice 2 : oxydation ménagée d'un alcène

1) a) (Z)-But-2-ène b) (E)-But-2-ène
 $\text{CH}_3 > \text{H}$

2-1) Il n'est pas chiral, c'est un composé méso.



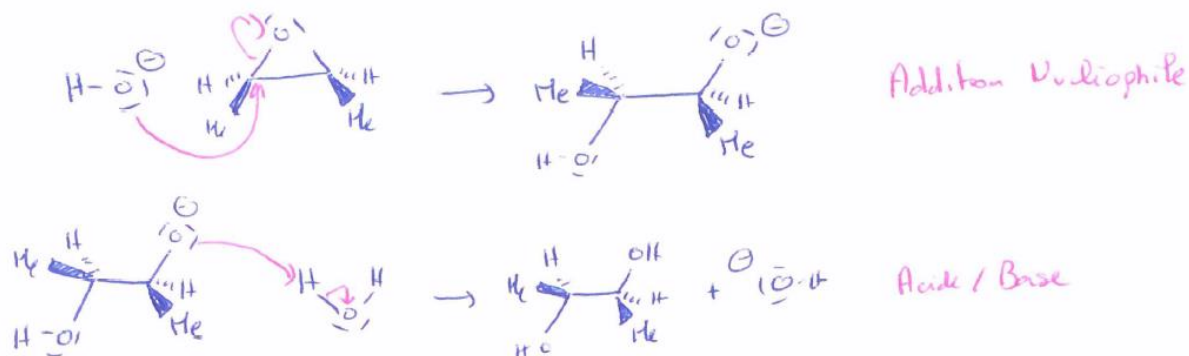
2-2) Enantiomères



4) L'ion OH^- peut agir en tant que base ou nucléophile. Ici, il réagit en tant que nucléophile.

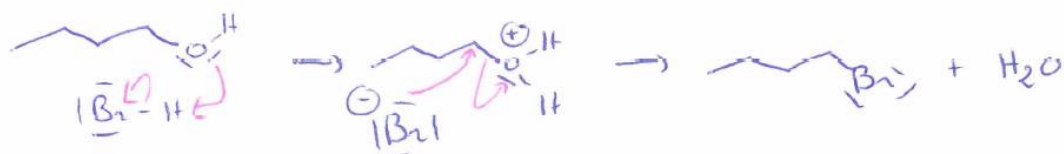
S-1)

S-2)



Exercice 3 : à propos du bromobutane

1.1



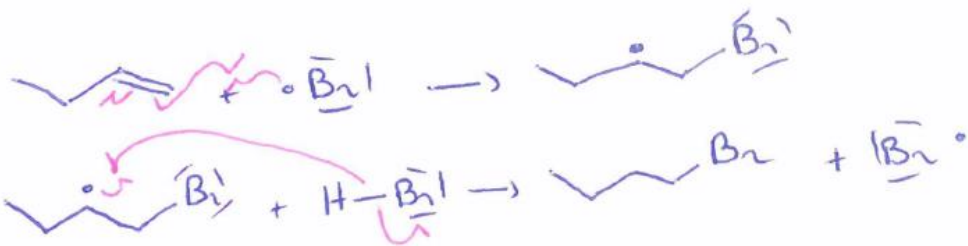
1.2



2



3-1)



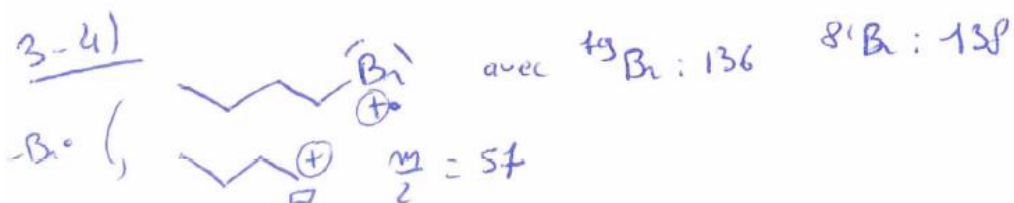
3-2)

Isomères de position

3-3)

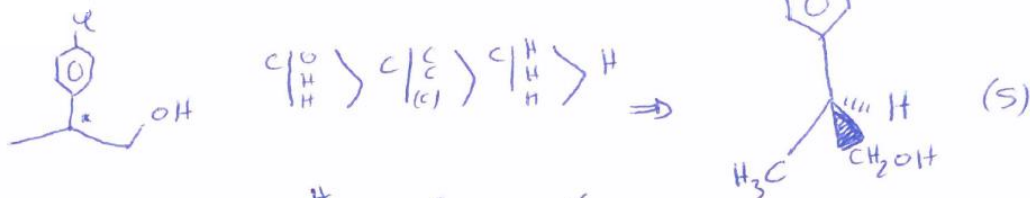
Massif parent : $\frac{m}{2} = 136$ et $\frac{m}{2} = 138$
Pic de base : $\frac{m}{2} = 57$

3-4)

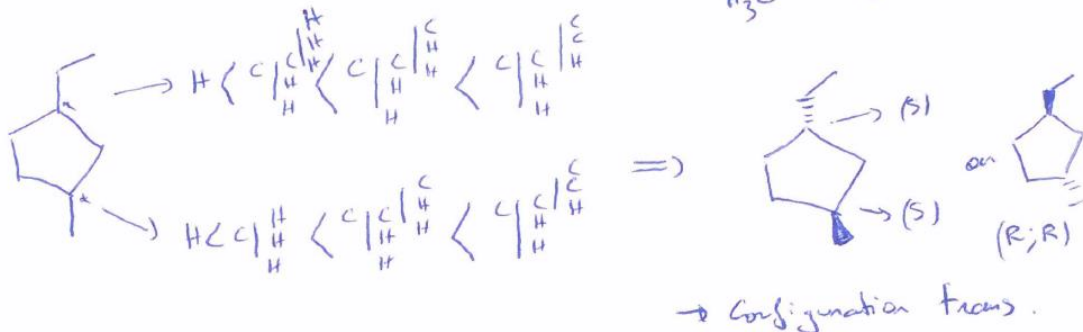


Exercice 4 : pour ne pas partir trop tôt

1-a)



1-b)



2

Conformation $\neq$: obtenue par rotation autour de liaisons simples
(Exemples : 2 chaises, conformation dicollée/échappée ...)