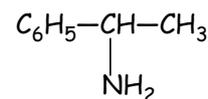
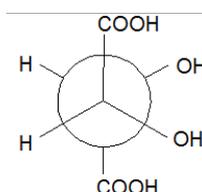
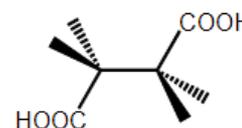
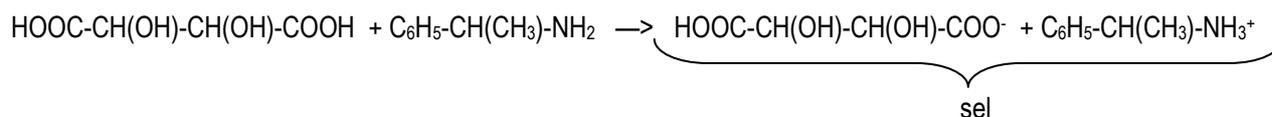
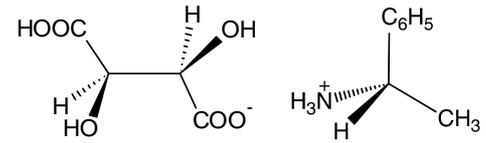


## BTS CHIMISTE - CHIMIE ORGANIQUE – DS 3

Calculatrice autoriséeToute réponse non rédigée et non justifiée ne sera pas prise en considération**Exercice 1 : Dédoublément d'une amine chirale : la 1-phényléthylamine A (d'après BTS 2006)****1. La molécule de phénylalanine A****1.a)** Rappeler la définition de deux énantiomères.**b)** Illustrer en donnant les représentations de Cram des deux énantiomères de la 1-phényléthylamine (A, ci-contre), et en précisant le stéréodescripteur associé à chacun des énantiomères en explicitant votre raisonnement, ainsi que le nom des règles utilisées.**c)** Deux énantiomères sont-ils séparables par distillation ? Justifier.**2. L'acide tartrique B**La projection de Newman du (+)-acide tartrique B est donnée ci-contre :**2.1. a)** Dessiner le (+) acide tartrique B en représentation de Cram, selon le modèle donné ci-contre :*(Recopier la formule sur votre devoir en la complétant)***b)** Donner, en justifiant la réponse, les configurations absolues des atomes de carbone asymétriques du (+) acide tartrique B.**c)** Préciser la signification de l'indication (+).**2.2. a)** Combien de stéréoisomères la molécule d'acide tartrique présente-t-elle ? Les dessiner en représentation de Cram.**b)** Parmi les isomères représentés en **a)**, indiquer celui qui est nommé le (-)-acide tartrique ; justifier.**3. Dédoublément de la 1-phényléthylamine A**On fait réagir mole à mole l'acide (+)-tartrique (B) avec la ( $\pm$ )-1- phényléthylamine (racémique) en utilisant un solvant convenable. Dans les conditions de l'expérience, la seule réaction qui se produit est une réaction acide-base, avec obtention de sels (association ionique d'un cation et d'un anion) :Après refroidissement, seul le sel obtenu à partir de l'amine de configuration (S) cristallise. Ce sel est noté C. Après avoir été isolé et purifié, ce sel est traité par une solution aqueuse de soude pour obtenir finalement la (-)-1- phényléthylamine.Le filtrat contenant le sel D obtenu à partir de l'amine de configuration (R) est traité par une solution aqueuse de soude. Après extraction, on obtient la (+)-1- phényléthylamine.**3.1** Ecrire l'équation de la réaction ayant lieu lorsqu'on fait réagir l'un des sels avec la solution aqueuse de soude.

3.2. On donne la formule de l'un des sels : identifier le sel en justifiant la réponse.

Faire le schéma correspondant à l'autre sel.



3.3. a) Préciser la relation de stéréoisomérisie entre les deux sels **C** et **D**.

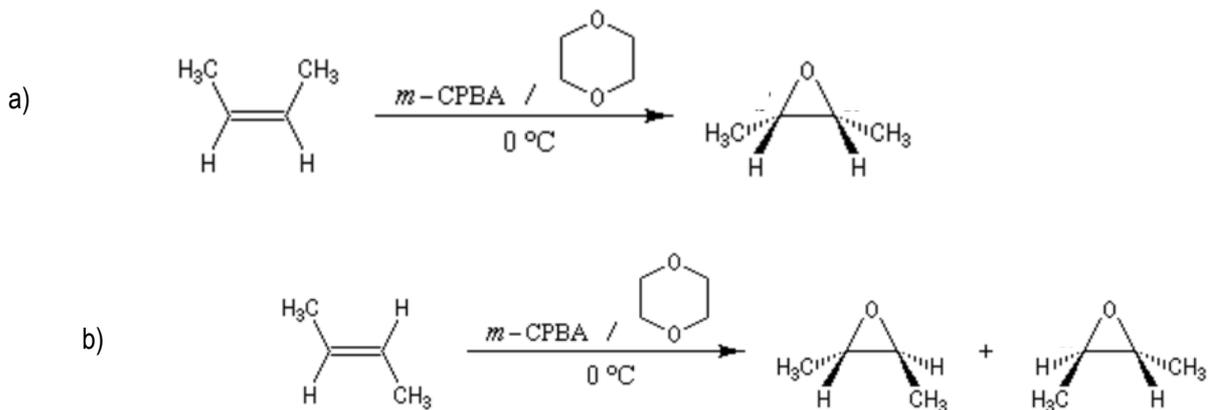
b) Indiquer si ces deux sels ont les mêmes propriétés physiques.

c) Conclure en résumant en 2-3 phrases la méthode de séparation des deux énantiomères effectuées.

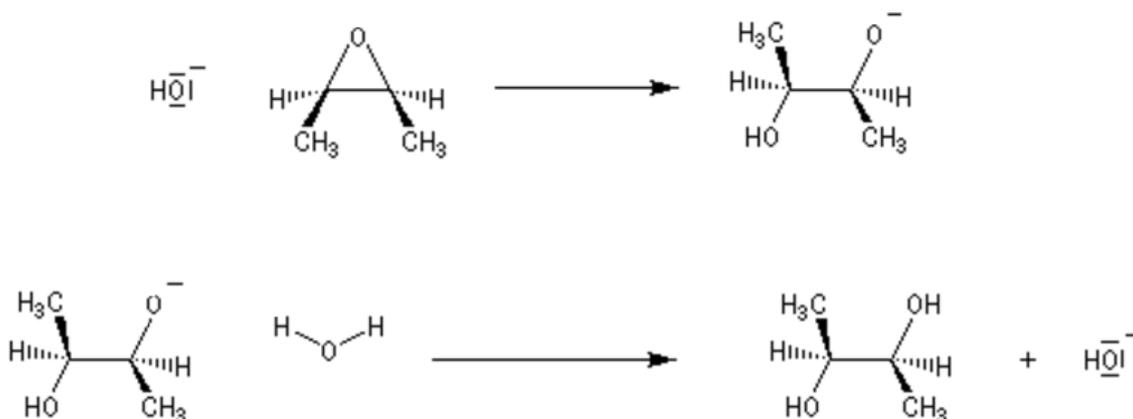
### Exercice 2 : Oxydation ménagée d'un alcène

De nombreuses réactions sont possibles sur les composés éthyléniques, en particulier des oxydations. Une possibilité d'oxydation ménagée peut être décrite par une étape d'époxydation (réaction de Prilezhaev, 1909), suivie de l'ouverture de l'époxyde en milieu aqueux basique. La stéréochimie du produit de départ peut avoir une influence sur la stéréochimie des produits (réaction dite stéréospécifique).

#### **Exemples de synthèses d'époxydes :**



#### **Étapes du mécanisme d'ouverture de l'un des époxydes synthétisé :**



1. Donner le nom **complet** des deux alcènes utilisés pour les réactions a) et b). Justifier succinctement.

2.1. L'époxyde obtenu par la réaction a) est-il chiral ? Comment appelle-t-on un tel composé ? Donner la configuration absolue des deux atomes de carbone asymétrique.

2.2. Quel est le lien entre les deux époxydes obtenus par la réaction b) ?

3. Recopier l'époxyde obtenu par la réaction a) et faire apparaître les charges partielles «  $\delta^+$  » et «  $\delta^-$  ». Comment appelle-t-on de tels centres d'un point de vue réactivité ? Est-ce un concept thermodynamique ou cinétique ?

4. Recopier et compléter la phrase suivante, en utilisant les termes parmi les suivants : *acide, base, électrophile, nucléophile*.

« L'ion hydroxyde peut réagir en tant que .... ou ..... Dans la première étape du mécanisme proposé, il réagit en tant que .... »

5. A propos de ce mécanisme :

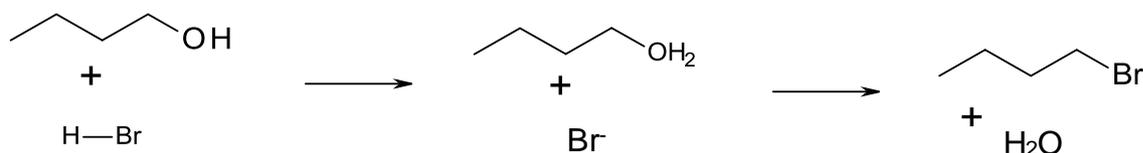
5.1. Le recopier et compléter les flèches du mécanisme, et compléter les éventuels doublets ou lacunes manquants.

5.2. Donner le nom des deux étapes de ce mécanisme.

### Exercice 3 : A propos du bromobutane

Il existe plusieurs méthodes de synthèse permettant d'obtenir des halogénoalcanes. Nous allons nous intéresser ici à deux mécanismes ioniques et un mécanisme radicalaire, permettant d'obtenir le 1-bromobutane et le 2-bromobutane.

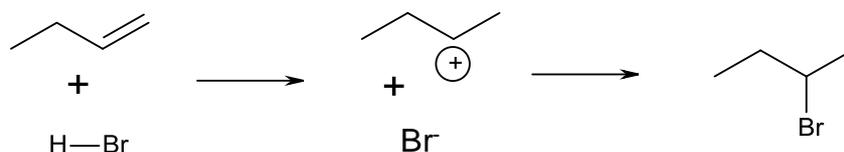
1.1. La synthèse du 1-bromobutane peut se faire à partir de butan-1-ol, en présence d'acide bromhydrique. Les étapes du mécanisme (ionique) sont représentées ci-dessous. Recopier et compléter ce mécanisme, en faisant apparaître les flèches symbolisant les déplacements électroniques, ainsi que les éventuels doublets non liants / lacunes électroniques / charges manquant(e)s.



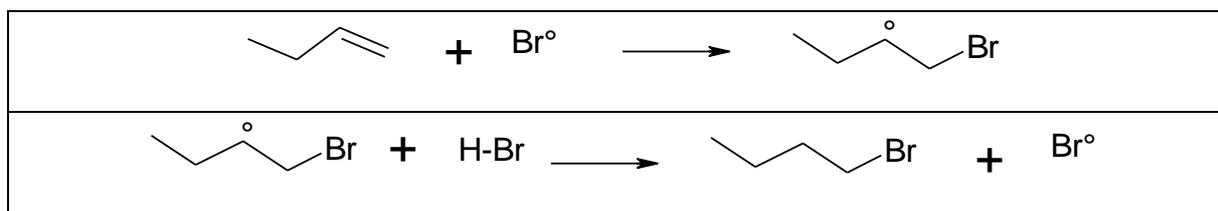
1.2. Indiquer l'équation bilan ajustée de la transformation. Cette réaction est-elle une addition, une substitution ou une élimination ?

Il est également possible d'obtenir des halogénoalcanes par addition d'un acide halohydrique de type HX (X étant un halogène) sur un alcène. Cette réaction d'addition peut se faire par voie ionique ou radicalaire. La réaction d'addition ionique a été étudiée par le chimiste russe Vladimir Markovnikov dans le deuxième tiers du XIX<sup>ème</sup> siècle. La réaction d'addition dans des conditions radicalaires a été étudiée par le chimiste américain d'origine russe Morris Kharasch dans les années 1935.

2. Dans un premier temps, le mécanisme de l'addition de l'acide bromhydrique sur le but-1-ène dans le cas d'une activation ionique est représenté ci-dessous. Recopier et compléter ce mécanisme, en faisant apparaître les flèches symbolisant les déplacements électroniques, ainsi que les éventuels doublets non liants / lacunes électroniques / charges manquant(e)s.



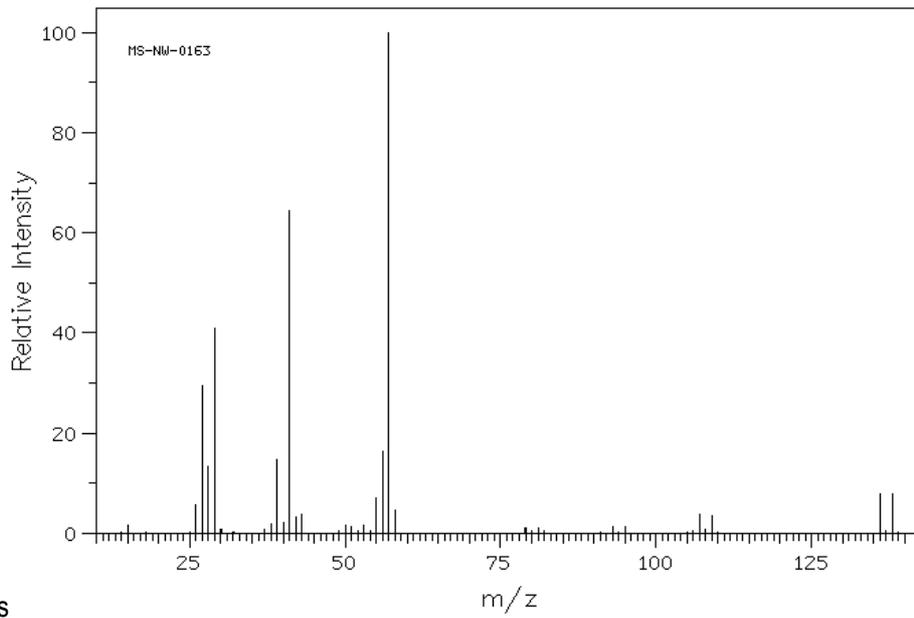
3.1. Enfin, une partie des étapes de la même réaction qu'en 2., mais dans le cas d'une activation radicalaire, est donnée ci-dessous. Recopier ce mécanisme et le compléter avec des flèches mettant en évidence les déplacements d'électrons (il sera vu plus tard en cours comment créer un radical  $\text{Br}^\circ$  dans le milieu) :



3.2. Quel lien d'isomérisation existe-t-il entre les deux produits de réaction (mécanisme ionique et mécanisme radicalaire)?

3.3. Un spectre de masse du 1-bromobutane a été réalisé. Repérer le pic de base et le pic (ou massif) parent.

3.4. Proposer des formules brutes pour les pics à  $m/z = 138$ , 136 et 57.



#### Exercice 4 : pour ne pas partir trop tôt

1. Représenter les molécules suivantes :

a) (S) 2-(4-chlorophényl)propan-1-ol en utilisant les conventions de Cram.

b) Représenter un énantiomère du *trans*-1-éthyl-3-méthylcyclopentane en utilisant les conventions de Cram. Donner alors la configuration absolue des deux atomes de carbone asymétrique.

2. Expliquer très brièvement le concept de stéréoisomérie de conformation, en utilisant un exemple de votre choix.

#### Données :

Numéros atomiques Z (X), masses molaires M (X) et électronégativités  $\chi$  (X) selon l'échelle de Allred et Rochow des éléments de la classification périodique

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
<b>n = 1</b>	<b>H</b>																	<b>He</b>
	Hydrogène																	Helium
Z (X)	1																	2
M (X)	1,001																	4
$\chi$ (X)	2,1																	(5,5)
<b>n = 2</b>	<b>Li</b>	<b>Be</b>											<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Ne</b>
	Lithium Beryllium												Bore	Carbone	Azote	Oxygène	Fluor	Néon
Z (X)	3 4												5	6	7	8	9	10
M (X)	6,94 9,01												10,81	12,01	14,01	16	19	20,18
$\chi$ (X)	0,97 1,47												2,01	2,5	3,07	3,5	4,1	(4,84)
<b>n = 3</b>	<b>Na</b>	<b>Mg</b>											<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Ar</b>
	Sodium Magnésium												Aluminium	Silicium	Phosphore	Soufre	Chlore	Argon
Z (X)	11 12												13	14	15	16	17	18
M (X)	22,99 24,31												26,98	28,09	30,97	32,06	35,45	39,95
$\chi$ (X)	1,01 1,23												1,47	1,74	2,06	2,44	2,83	(3,2)
<b>n = 4</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>	<b>Kr</b>
	Potassium	Calcium	Scandium	Titane	Vanadium	Chrome	Manganèse	Fer	Cobalt	Nickel	Cuivre	Zinc	Gallium	Germanium	Arsenic	Sélénium	Brome	Krypton
Z (X)	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
M (X)	39,10	40,08	44,96	47,9	50,94	52	54,94	55,85	58,93	58,71	63,54	65,37	69,72	72,59	74,92	78,96	79,9	83,8
$\chi$ (X)	0,91	1,04	1,2	1,32	1,45	1,56	1,6	1,64	1,7	1,75	1,75	1,66	1,82	2,02	2,2	2,48	2,74	(2,94)
<b>n = 5</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>	<b>Xe</b>
	Rubidium	Strontium	Yttrium	Zirconium	Niobium	Molybdène	Technétium	Ruthénium	Rhodium	Palladium	Argent	Cadmium	Indium	Etain	Antimoine	Tellure	Iode	Xénon
Z (X)	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
M (X)	85,47	87,62	88,91	91,22	92,91	95,94	(99)	101,01	102,91	106,4	107,87	112,4	114,82	118,69	121,75	127,6	126,90	131,3
$\chi$ (X)	0,89	0,99	1,11	1,22	1,23	1,3	1,36	1,42	1,45	1,35	1,42	1,46	1,49	1,72	1,82	2,01	2,21	(2,4)

Proportions isotopiques pour l'atome de brome :  $^{79}\text{Br}$  : 51 % -  $^{81}\text{Br}$  : 49 %