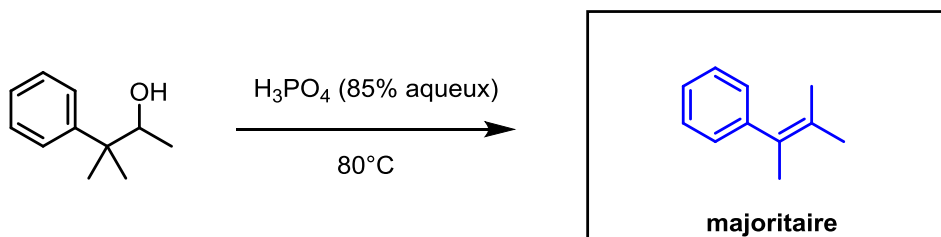
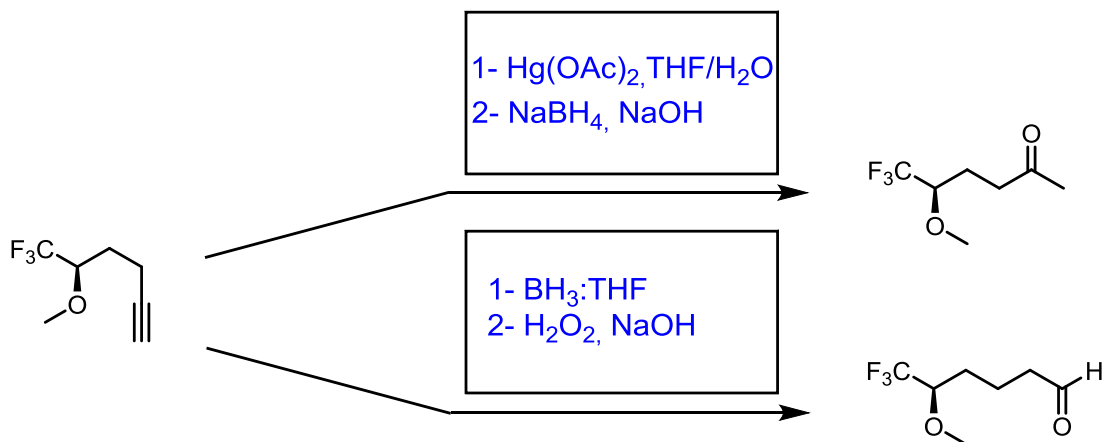
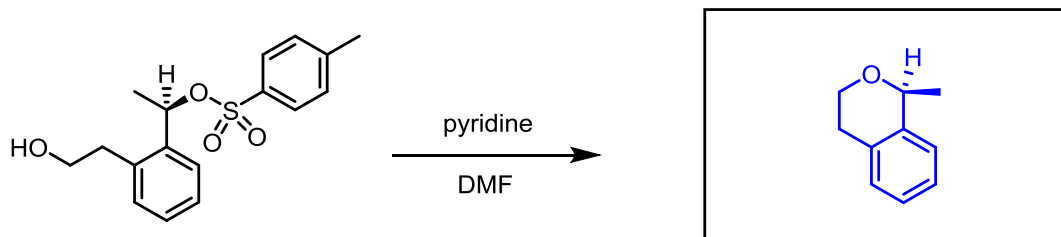
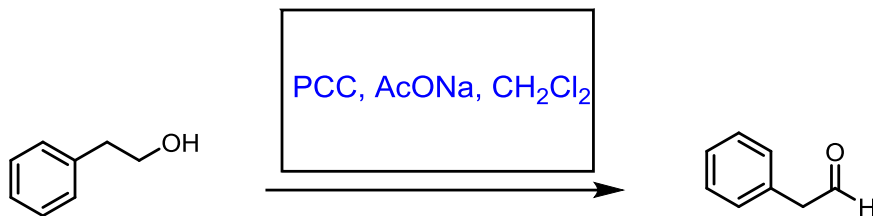
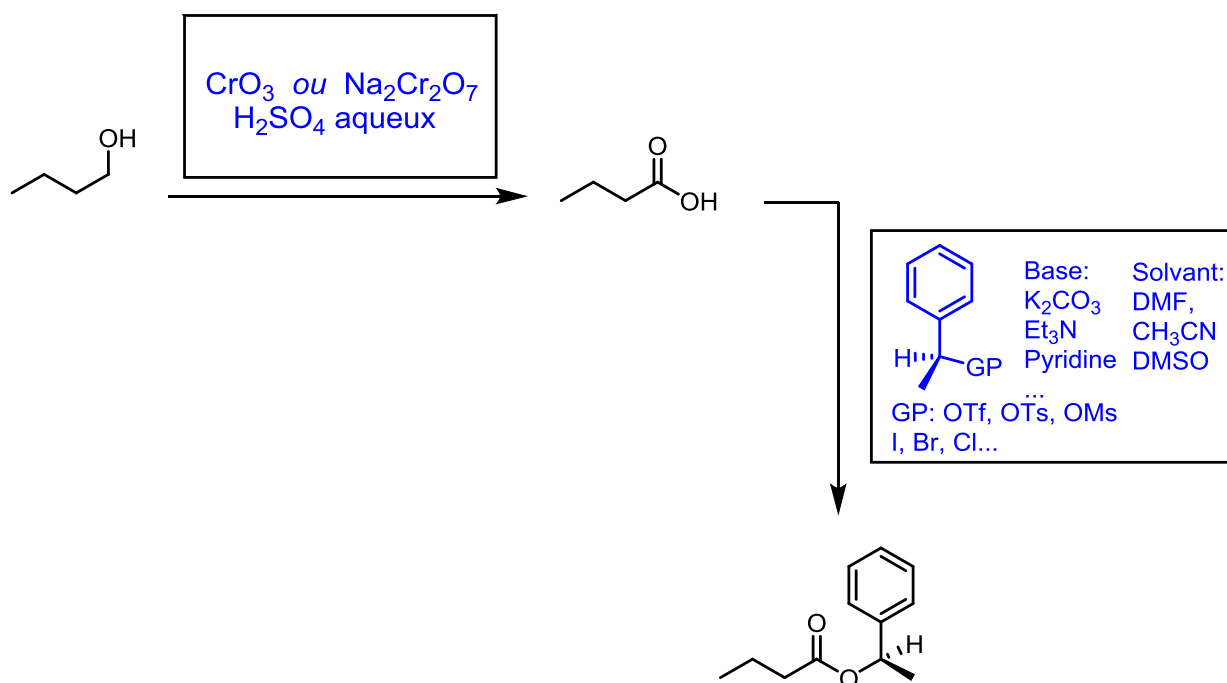
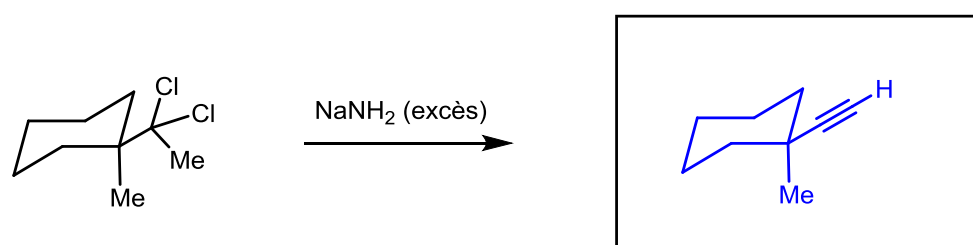
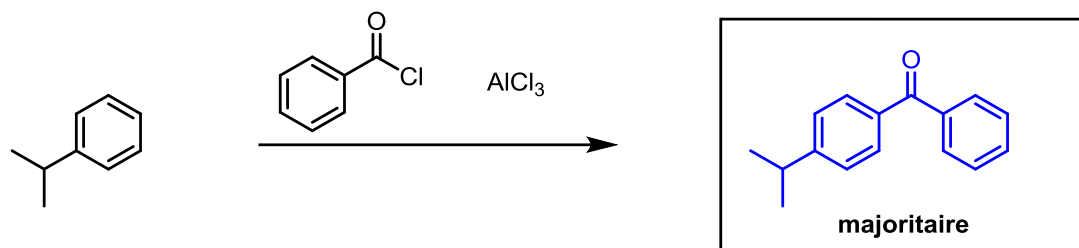
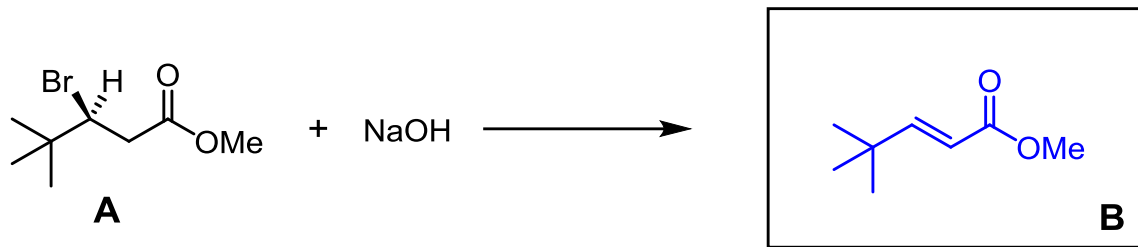


(a) Complétez chacune des réactions suivantes (c'est-à-dire remplissez les « boîtes »)







La réaction du bromoester **A** (voir équation ci-dessus) avec du NaOH fournit très majoritairement un produit **B**.

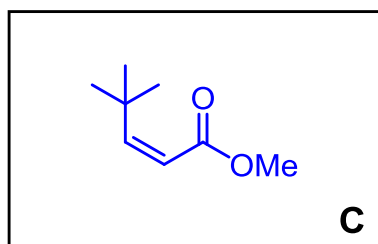
La vitesse réactionnelle observée est égale à $3 \times 10^{-5} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$ quand la concentration de **A** est de 0,1 M et $[\text{NaOH}] = 0,2 \text{ M}$.

(a) Dessinez dans le cadre de la réaction (voir ci-dessus) la structure du produit très majoritaire **B** formé lors de cette réaction.

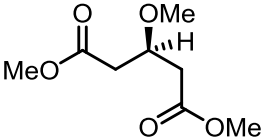
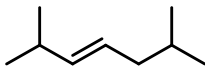
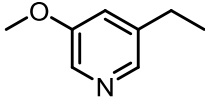
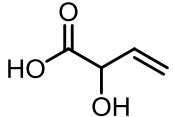
(b) Selon ce que vous savez du mécanisme de la réaction attendue, quelle est la vitesse réactionnelle lorsque la concentration de **A** est $2,0 \times 10^{-2} \text{ M}$ et $[\text{NaOH}] = 0,3 \text{ M}$. Encerclez la bonne réponse :

- i) $v = 4,5 \times 10^{-5} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$
- ii) $v = 6,0 \times 10^{-6} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$
- iii) $k = 4,5 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
- iv) $v = 9,0 \times 10^{-6} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$

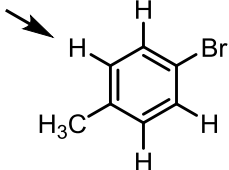
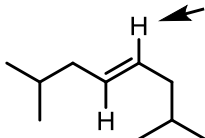
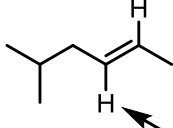
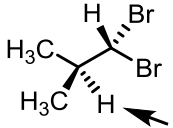
(c) Proposez dans le cadre ci-dessous une structure pour le composé minoritaire **C** formé lors de cette réaction :



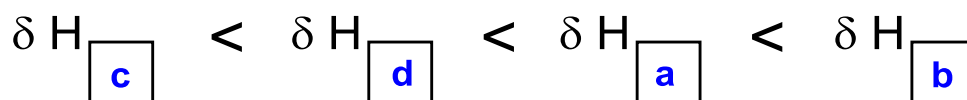
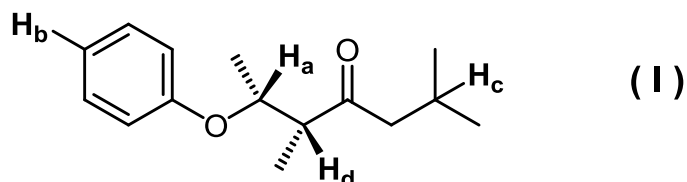
(a) Pour chacun des composés **A**, **B**, **C** et **D**, donnez le nombre de signaux présents dans son spectre de RMN ^1H . Encerclez la bonne réponse :

			
A	B	C	D
(a) 3	(a) 6	(a) 4	(a) 3
(b) 4	(b) 7	(b) 6	(b) 4
(c) 5	(c) 8	(c) 8	(c) 5
(d) 6	(d) 9	(d) 10	(d) 6

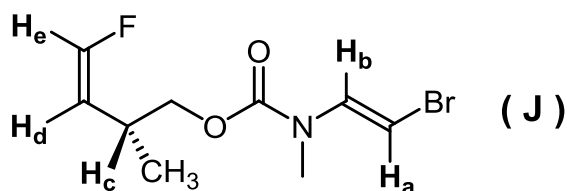
(b) Pour chacun des composés **E**, **F**, **G**, **H**, donnez le motif de fragmentation du signal de l'hydrogène désigné par la flèche :

			
E	F	G	H
(a) doublet	(a) doublet	(a) doublet	(a) quadruplet
(b) triplet	(b) triplet	(b) triplet	(b) quintuplet
(c) doublet de doublets	(c) quadruplet	(c) quadruplet	(c) septuplet
(d) doublet de quadruplets	(d) doublet de triplets	(d) doublet de triplets	(d) octuplet

(c) Considérons le composé **I** ci-dessous. Les atomes d'hydrogène **H_a**, **H_b**, **H_c** et **H_d** ont des déplacements chimiques (δ) différents. Rangez ces atomes en ordre croissant de δ : remplissez les boîtes avec les lettres **a**, **b**, **c** et **d** correspondant aux atomes d'hydrogène **H_a**, **H_b**, **H_c** et **H_d**.



(d) Considérons le composé **J** ci-dessous et les constantes de couplage **J_{ab}**, **J_{cd}**, **J_{ce}** et **J_{de}**. Rangez ces constantes en ordre croissant : remplissez les boîtes avec **ab** (pour **J_{ab}**), **cd** (pour **J_{cd}**), **ce** (pour **J_{ce}**) et **de** (pour **J_{de}**).

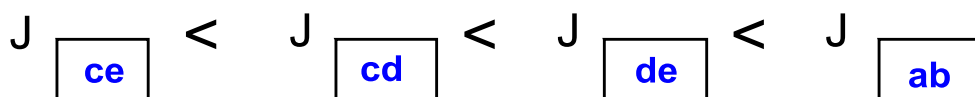


J_{ab} (entre **H_a** et **H_b**)

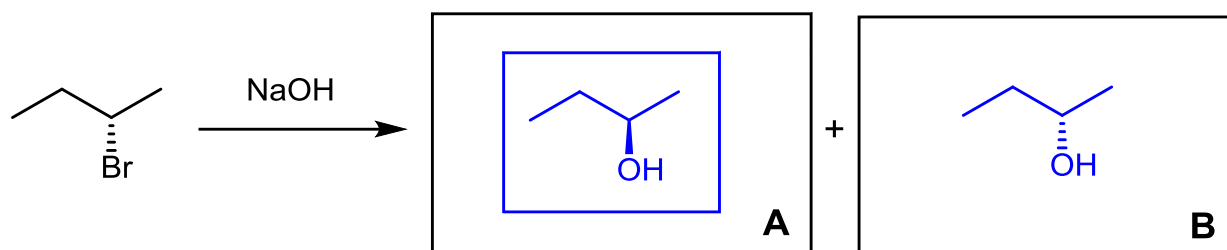
J_{cd} (entre **H_c** et **H_d**)

J_{ce} (entre **H_c** et **H_e**)

J_{de} (entre **H_d** et **H_e**)



La réaction du bromure de (*S*)-*sec*-butyle avec l'hydroxyde de sodium (ci-dessous), mène à la formation de deux produits de substitution, **A** et **B**, dont la proportion relative dépend de la concentration du milieu réactionnel en NaOH. À 100 mM de NaOH, l'excès énantiomérique (ee) de la solution des produits finaux est de 66%, tandis qu'à 1 mM de NaOH, l'ee chute à 2%.

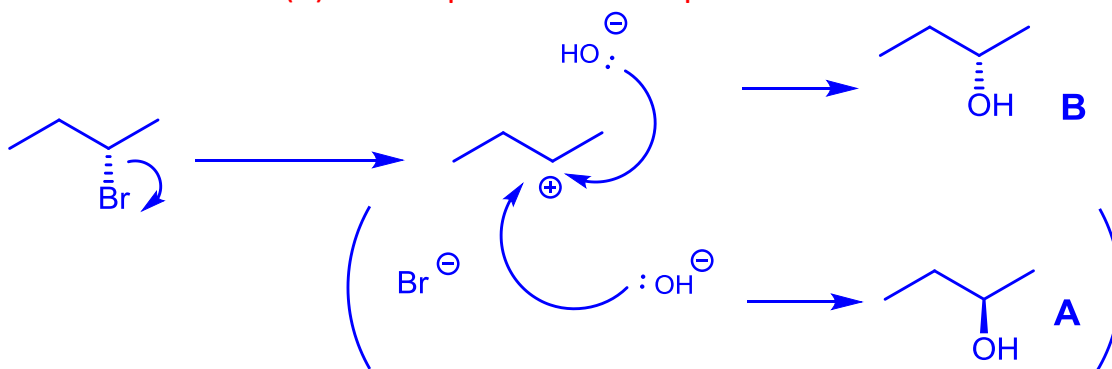


(a) Complétez la réaction en dessinant la structure de chacun des deux produits **A** et **B**.

(b) Des deux produits que vous avez dessinés, encerclez celui qui est le produit majoritairement formé.

(c) Proposez un ou des mécanisme(s) expliquant la formation du produit minoritaire. Nommez ce (ou ces) mécanisme(s).

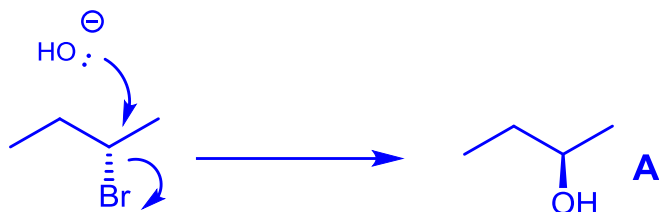
Le produit minoritaire (B) est uniquement formé par une réaction de S_N1.



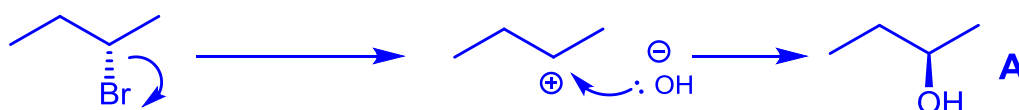
(d) Proposez un ou des mécanisme(s) expliquant la formation du produit majoritaire. Nommez ce (ou ces) mécanisme(s).

Le produit majoritaire (A) est formé par une réaction de S_N1 et de S_N2 .

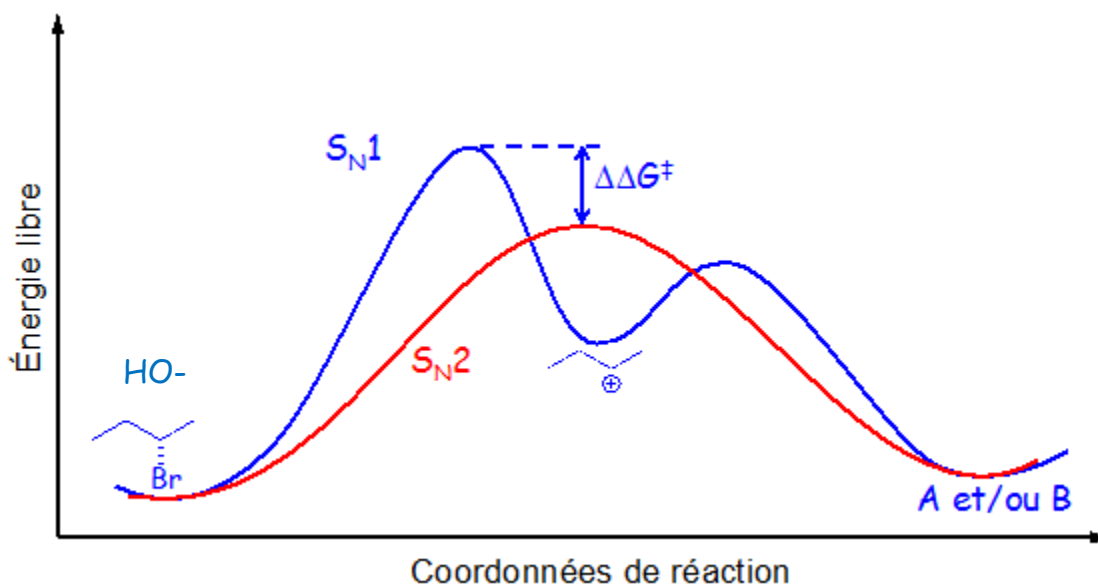
- S_N2 :



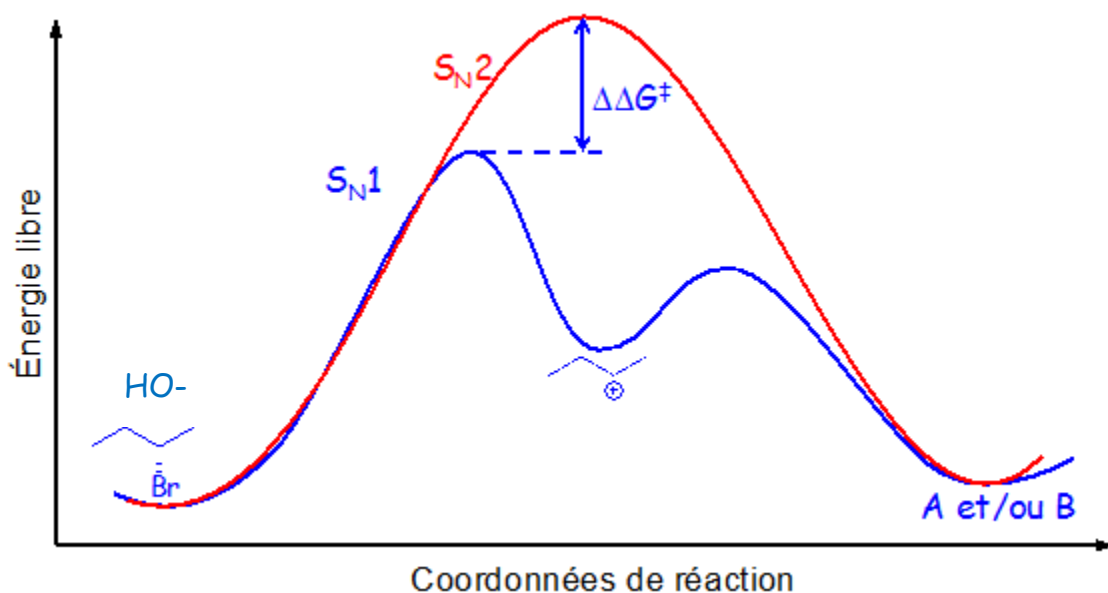
- S_N1 :



(e) Dessinez sur le même graphique ci-dessous un profil d'énergie simplifié pour chacun des mécanismes proposés dans les parties (c) et (d) lorsque la réaction est effectuée avec 100 mM de NaOH (ee de 66%). Faites attention aux énergies libres relatives des intermédiaires et des états de transition entre les profils. On ne positionnera sur ces profils que les produits de départ, les produits d'arrivée et les possibles intermédiaires.



(f) Dessinez sur le même graphique ci-dessous un profil d'énergie simplifié pour chacun des mécanismes proposés dans les parties (c) et (d) lorsque la réaction est effectuée avec 1 mM de NaOH (ee de 2%). Faites attention aux énergies libres relatives des intermédiaires et des états de transition entre les profils. On ne positionnera sur ces profils que les produits de départ, les produits d'arrivée et les possibles intermédiaires.



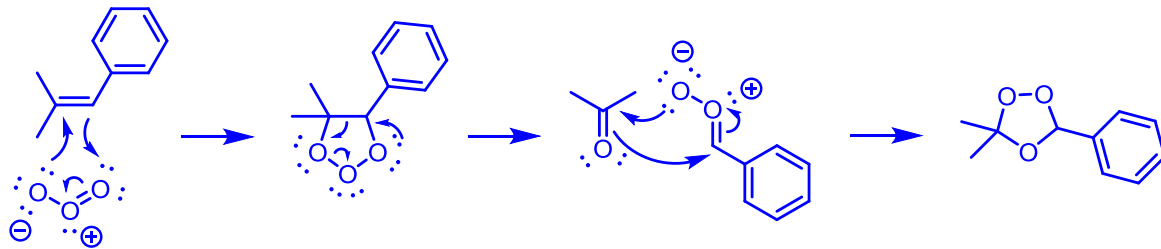
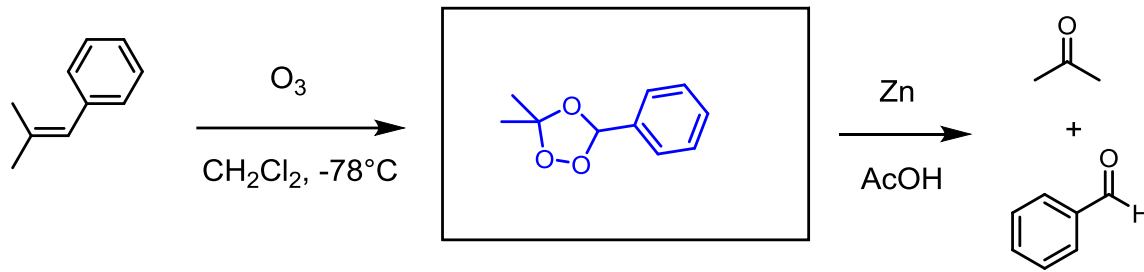
(g) Expliquez brièvement pourquoi le produit majeur est formé encore plus majoritairement à une concentration en NaOH de 100 mM, en faisant référence aux graphiques complétés ci-dessus.

L'excès énantiomérique est proportionnel à la proportion de la réaction $\text{S}_{\text{N}}2$ impliqué dans le processus et la vitesse de la $\text{S}_{\text{N}}2$ dépend de la concentration du nucléophile ($v = k [\text{substrat}] \times [\text{OH}^-]$).

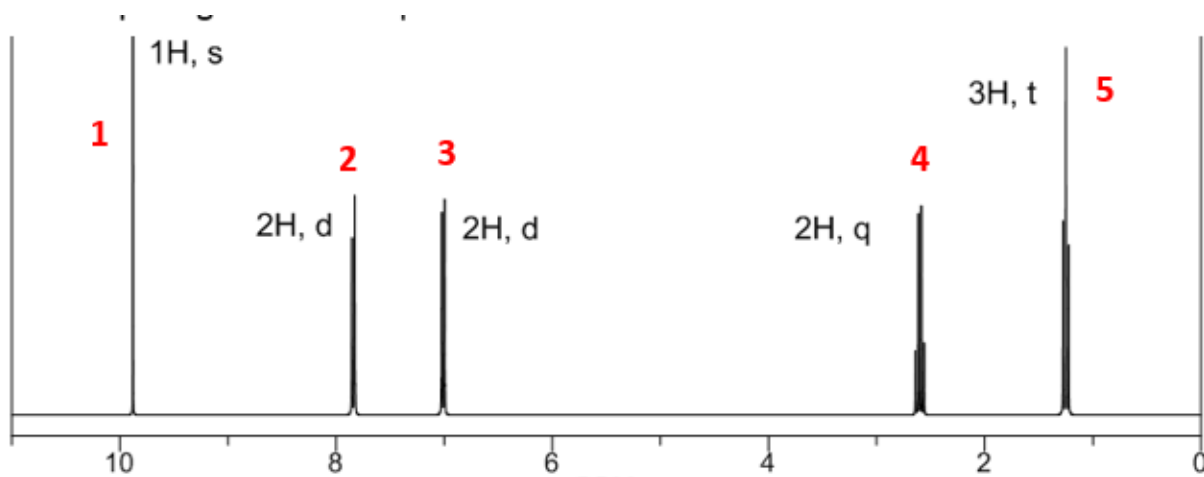
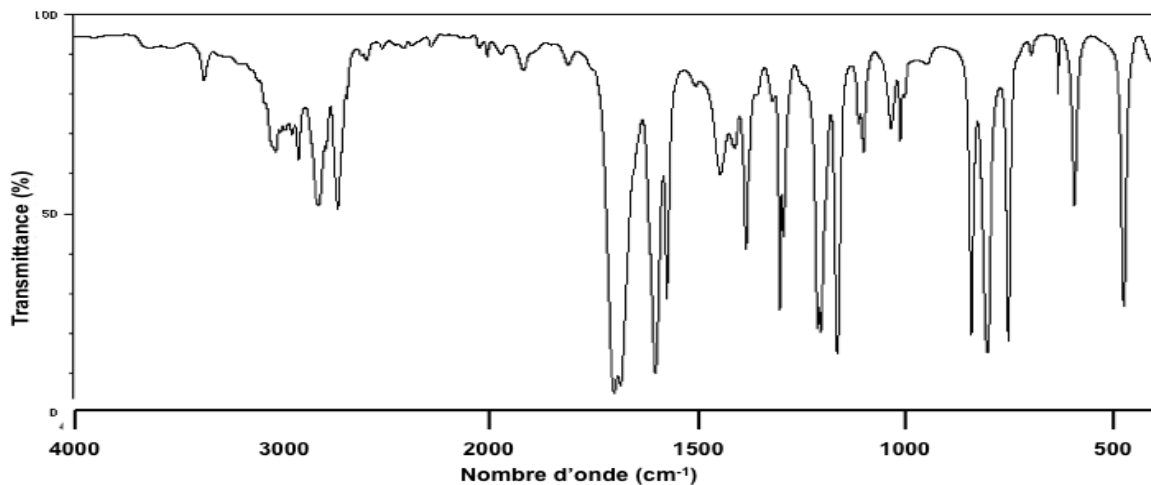
A 100 mM de NaOH, la réaction $\text{S}_{\text{N}}2$ (66%) est environ deux fois plus rapide que la réaction $\text{S}_{\text{N}}1$ (34%); sa barrière d'activation est donc plus basse.

A 1mM de NaOH, la réaction $\text{S}_{\text{N}}2$ (2%) est 49 fois plus lente que la réaction $\text{S}_{\text{N}}1$ (98%); sa barrière d'activation est donc plus haute.

Complétez la première étape de la réaction suivante en dessinant le produit attendu dans la boîte et proposez un mécanisme détaillé pour expliquer la formation de ce produit.



Les spectres IR et RMN- ^1H d'un composé inconnu, dont la formule moléculaire est $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$, sont présentés ci-dessous.



Analysez les spectres et **dessinez la structure du composé dans la boîte à la page suivante**.

Si la structure que vous donnez n'est pas la bonne, vous pourrez obtenir le maximum de points partiels possible en incluant dans votre analyse:

- le nombre d'unités d'insaturation de la molécule (détail du calcul)
- l'analyse des bandes importantes dans le spectre IR
- l'analyse des motifs de fragmentation et du déplacement chimique de chaque signal dans le spectre RMN

- un dessin clair de la structure du composé et l'assignation claire de chacun des signaux (c'est-à-dire à quels H de la structure correspondent les signaux du spectre RMN), en indiquant brièvement votre raisonnement.

Attention ! Une structure bonne sans explication ne donnera pas l'intégralité des points.

Nbre insaturation: 5 (aromatique ?)

Analyse IR:

≈ 1700 C=O

≈ 1550-1600 C=C ?

≈ 2800-3000 C-H

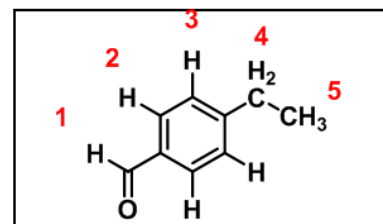
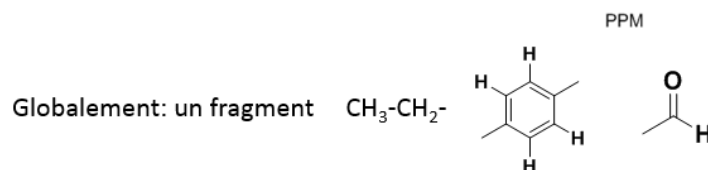
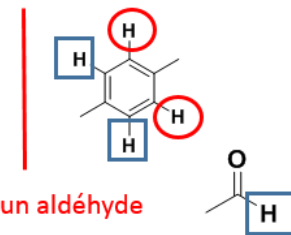
δ ≈ 1,1 ppm : 3H non déblindés sous forme de triplet donc qui voient 2H voisins : $\boxed{\text{CH}_3}\text{-CH}_2\text{-}$

δ ≈ 2,6 ppm : 2H un peu déblindés sous forme de quadruplet donc qui voient 3H voisins: $\text{CH}_3\text{-}\boxed{\text{CH}_2}\text{-}$

δ ≈ 7 ppm : 2H équivalents très déblindés sous forme d'un doublet dans la région des aromatiques donc qui voient 1H voisin.

δ ≈ 7,8 ppm : 2H équivalents très déblindés sous forme d'un doublet dans la région des aromatiques donc qui voient 1H voisin.

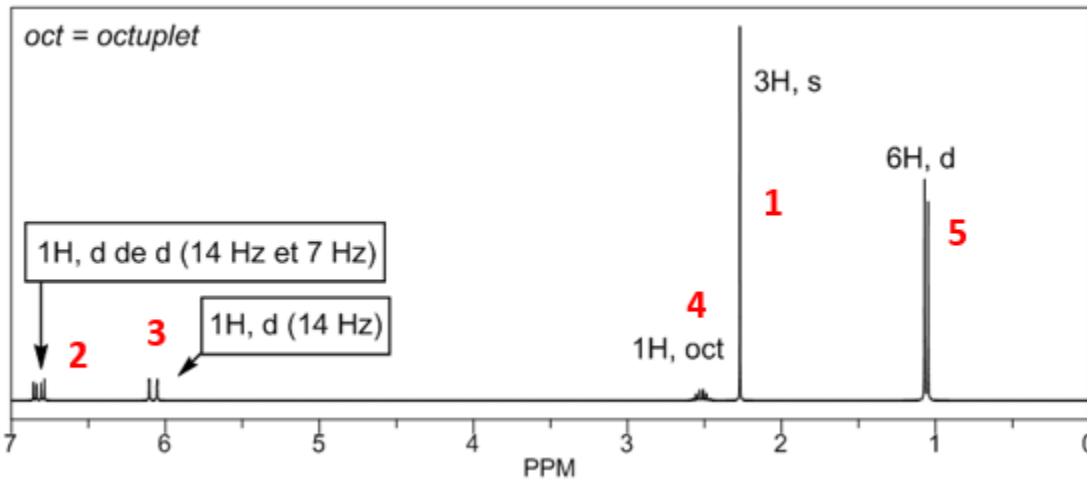
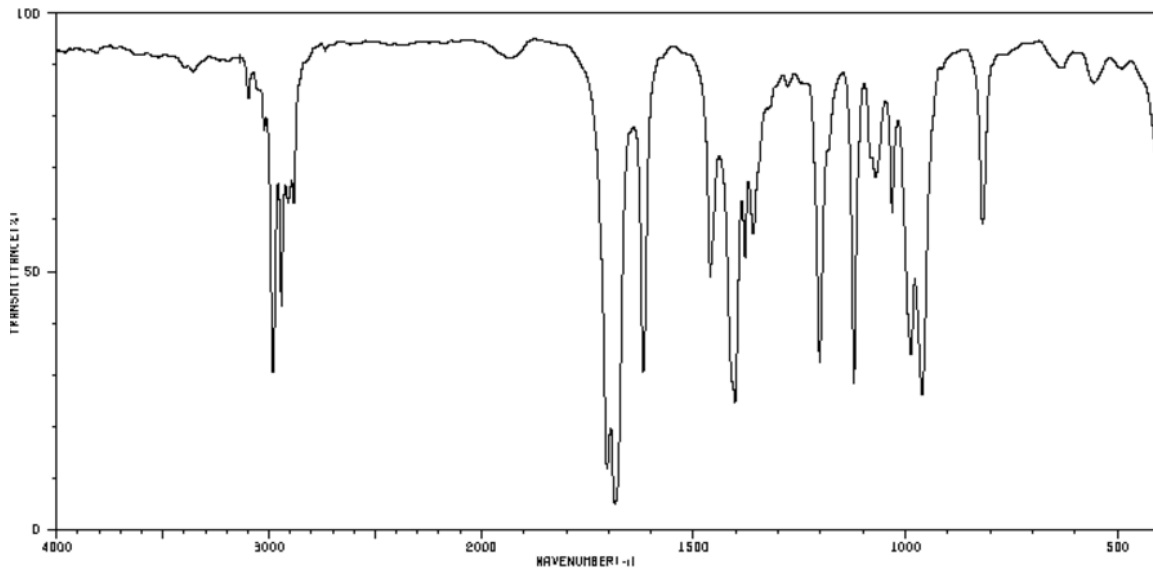
δ ≈ 10 ppm : 1H équivalents très déblindé sous forme d'un singulet typique d'un aldéhyde



En accord avec:

- le nombre d'insaturation (5)
- l'analyse IR (un C=O et des C=C)
- H4 un peu déblindé car en position α d'un Ar
- H2 plus déblindés que H3 car ils subissent l'effet électroattracteur du C=O en position α.

Les spectres IR et RMN- ^1H d'un composé inconnu, dont la formule moléculaire est $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$, sont présentés ci-dessous.



Analysez les spectres et **dessinez la structure du composé dans la boîte à la page suivante**.

Si la structure que vous donnez n'est pas la bonne, vous pourrez obtenir le maximum de points partiels possible en incluant dans votre analyse:

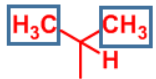
- le nombre d'unités d'insaturation de la molécule (détail du calcul)
- l'analyse des bandes importantes dans le spectre IR


- l'analyse des motifs de fragmentation et du déplacement chimique de chaque signal dans le spectre RMN
- un dessin clair de la structure du composé et l'assignation claire de chacun des signaux (c'est-à-dire à quels H de la structure correspondent les signaux du spectre RMN), en indiquant brièvement votre raisonnement.
Attention ! Une structure bonne sans explication ne donnera pas l'intégralité des points.


Nbre insaturation: $2 [(7 \times 2) + 2 - 12] / 2$

Analyse IR:

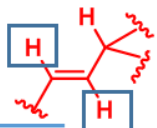
- ≈ 1600 C=C ?
- ≈ 1700 C=O
- ≈ 2800-3000 C-H

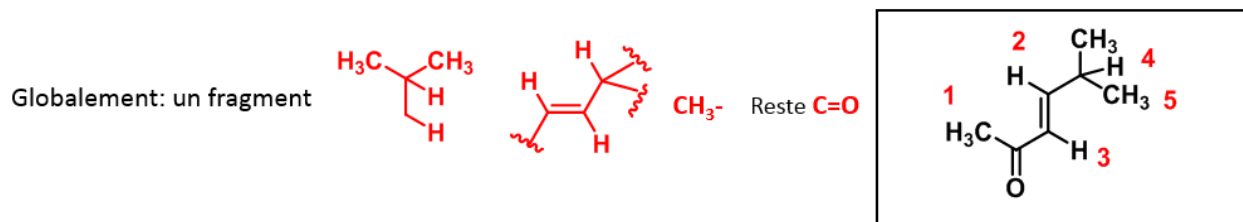
$\delta \approx 1 \text{ ppm}$: 6H non déblindés sous forme de doublet donc qui voient 1H voisins : 

$\delta \approx 2,3 \text{ ppm}$: 3H un peu déblindés sous forme d'un singulet donc qui voient 0 voisins: 

$\delta \approx 2,5 \text{ ppm}$: 1H déblindé sous forme d'un octuplet donc qui voit 7 voisins: 

$\delta \approx 6,0 \text{ ppm}$: 1H très déblindé sous forme d'un doublet dans la région des alcènes donc qui voient 1H voisin en TRANS car $J = 14\text{Hz}$.

$\delta \approx 6,8 \text{ ppm}$: très déblindé sous forme d'un doublet de doublet dans la région des alcènes donc qui voient 1H voisin en TRANS car $J = 14\text{Hz}$ et un autre sur un carbone allylique sp^3 . 



En accord avec :

- le nombre d'insaturations (2)
- l'analyse IR (un C=O et des C=C)
- H_2 plus déblindé que H_3 car effet mésométrie de C=O
- H_1 un peu déblindés car ils subissent l'effet électroattracteur du C=O