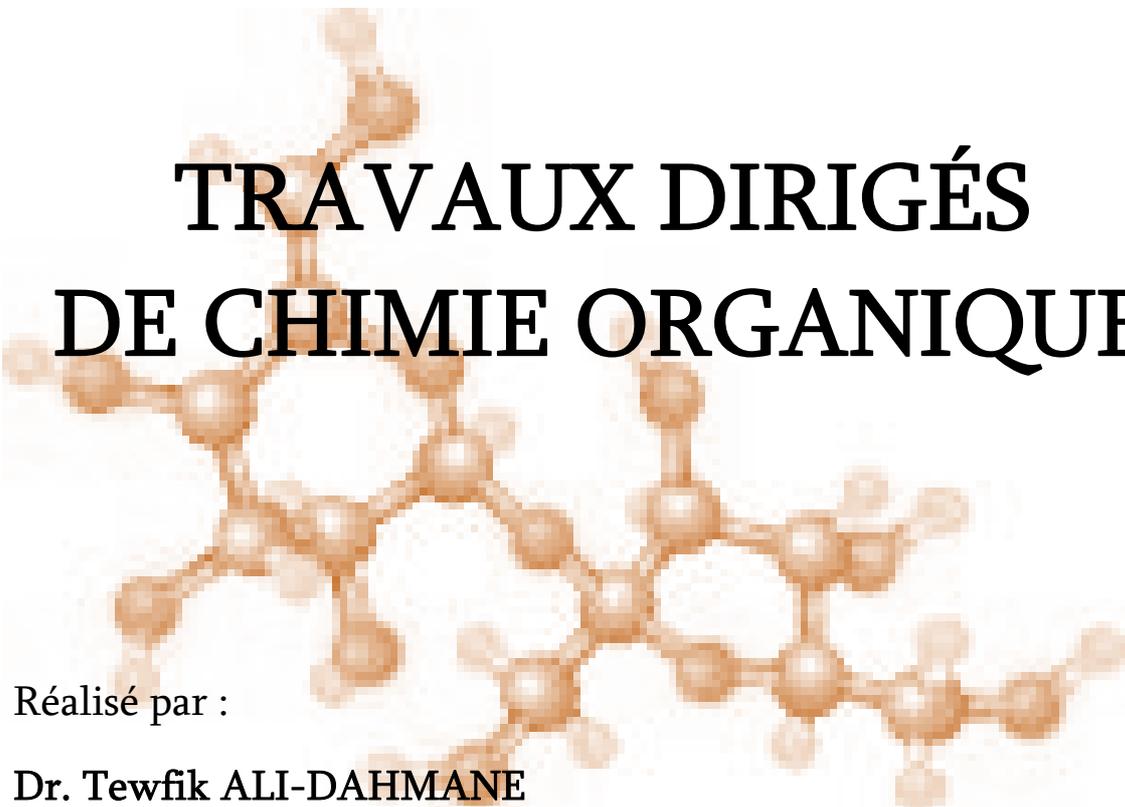


République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

École Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen-ESSAT

DÉPARTEMENT
DE FORMATION PRÉPARATOIRE



TRAVAUX DIRIGÉS DE CHIMIE ORGANIQUE

Réalisé par :

Dr. Tewfik ALI-DAHMANE

Dr. Tarik ATTAR

Dr. Boulanouar MESSAOUDI

Année universitaire 2018 - 2019

Avant propos

Cet ouvrage présente le programme de travaux dirigés de chimie organique (Chimie 04) dispensé deuxième année à l'École Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen-ESSAT.

Ce polycopié est divisé selon le plan :

- énoncé des exercices de chaque chapitre
- corrigé des exercices

Nous espérons que ce manuel atteindra ses objectifs ; que le lecteur n'hésite pas à nous faire part de ces critiques et remarques. Nous l'en remercions d'avance.

S o m m a i r e

Avant propos

Chapitre I : Nomenclature 01

Chapitre II : Stéréochimie 04

Chapitre III : Effets Électroniques 11

Chapitre IV : Mécanismes Réactionnels 17

Chapitre V : Corrigé des exercices 22

Références 78

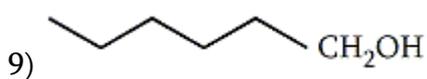
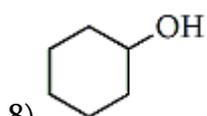
Chapitre I :

Nomenclature

Exercice I-01

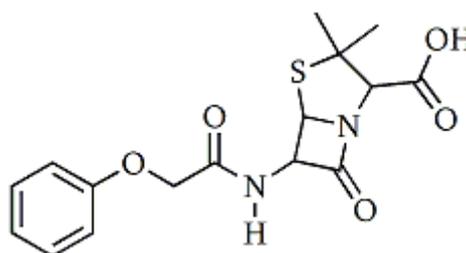
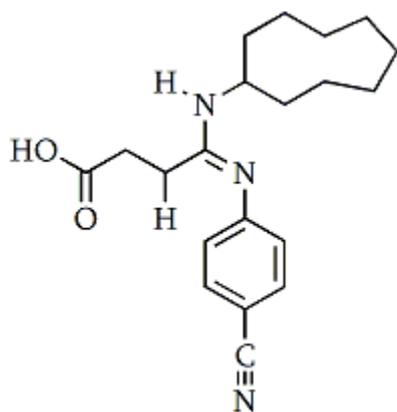
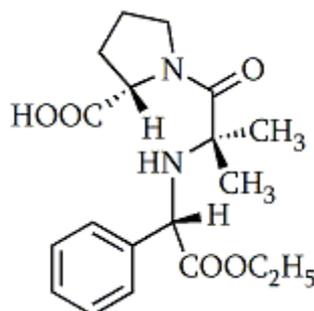
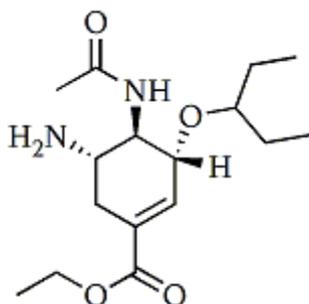
A quelle famille chimique, correspondent les composés suivants ?

- 1) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$
- 2) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_2\text{CH}_3$
- 3) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHO}$
- 4) CH_3COCH_3
- 5) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_3$
- 6) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$
- 7) CH_4



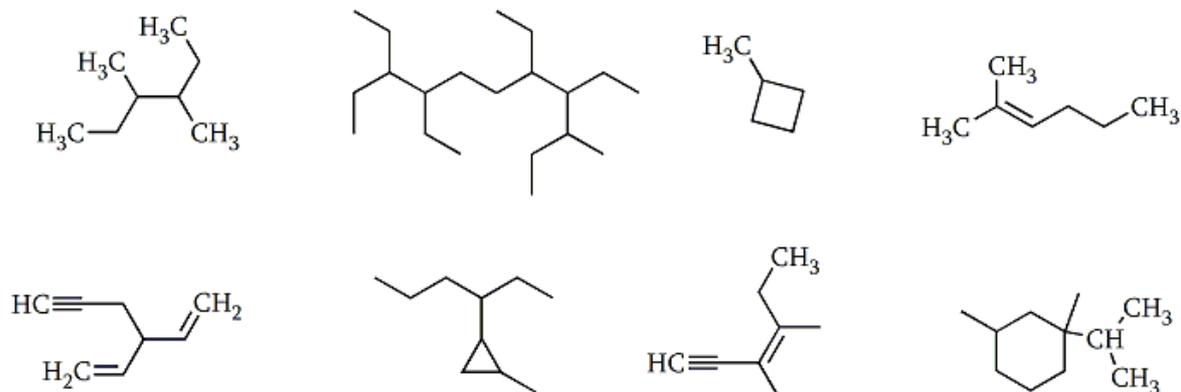
Exercice I-02

Nommer les groupements fonctionnels présents dans les molécules suivantes :



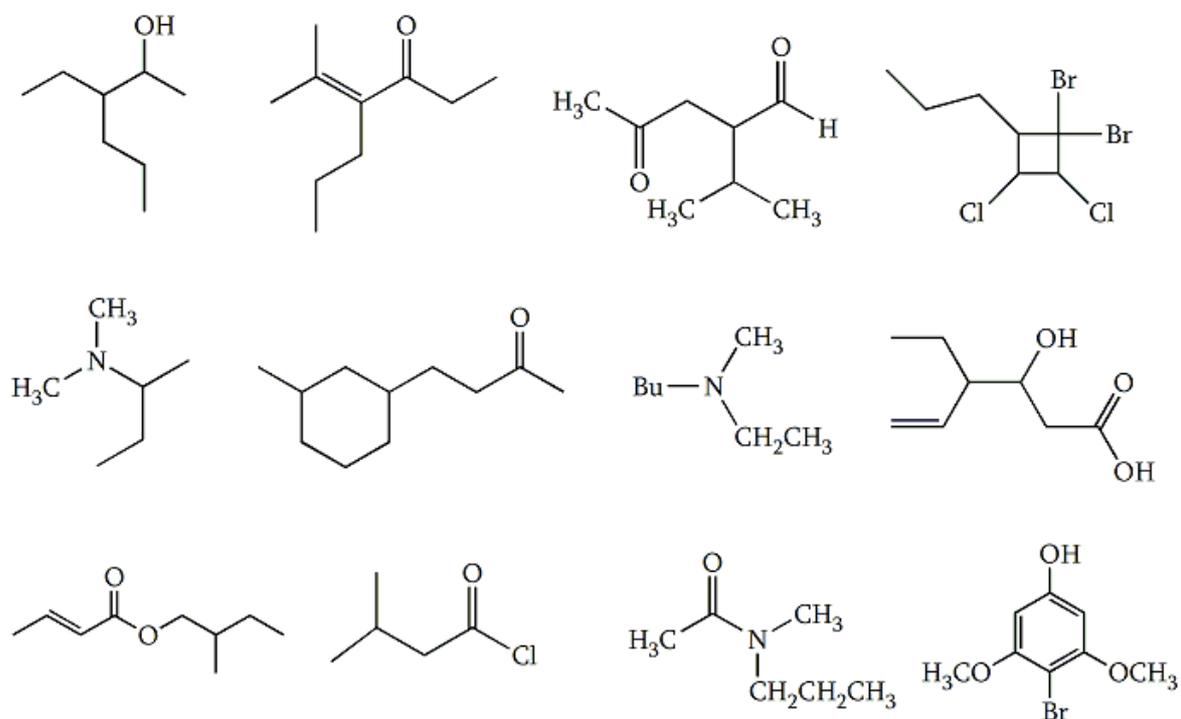
Exercice I-03

Nommer les hydrocarbures suivants en utilisant la nomenclature systématique :



Exercice I-04

Nommer les molécules organiques suivantes :



Exercice I-05

Écrire les formules développées planes des composés suivants :

- 1) 3-hydroxybutanal
- 2) 3-oxobutanoate d'éthyle (acétylacétate d'éthyle)

- 3) But-3-én-1-ol
- 4) 2-(4-amino-3-hydroxybutyl)pent-3-ynal
- 5) Pent-4-ènenitrile
- 6) Acide 5-hydroxy-3-(2-hydroxyéthyl)heptanoïque
- 7) 4-aminobutan-2-ol
- 8) 5-amino-2-éthyl-3-hydroxy-pentanenitrile
- 9) Acide 3-oxopropanoïque
- 10) 1-phényl pentane-1,4-dione
- 11) 3-méthylbut-3-én-2-ol
- 12) N-éthyl-N-(2-chloropropyl)benzylamine
- 13) Acide 4-cyanobutanoïque
- 14) Acide 3-formylpentanoïque
- 15) 6-éthyl-2,4,8-triméthylnonane

Exercice I-06

Corriger, s'il y a lieu, le nom des composés suivants :

- 1) 4-éthyl-2-méthylpentane
- 2) 5-éthyl-3-méthylheptane
- 3) 3-isobutyl-5-isopropylheptane
- 4) 4-(sec-butyl)-6-(tert-butyl)-3,5-diéthyl-7-isopropyl-2-méthylnonane
- 5) 6-amino-2,2-diméthyl-oct-7-yn-5-ol
- 6) 2-chloro-5-éthyl-N,N-diméthylheptan-5-amine
- 7) 2-fluoro-3-oxobutane
- 8) 3-oxocyclohexylamine
- 9) Ethoxyméthane
- 10) 3-fluoro-2-méthyl-5-(2-bromo-1-méthylbutyl)heptane
- 11) 3,7-dichloro-6-éthyl-4,4-diméthylnonane
- 12) cyclopent-1-én-3-ol

Chapitre II :

Stéréochimie

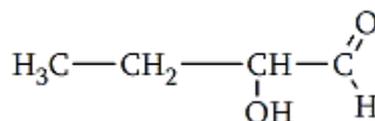
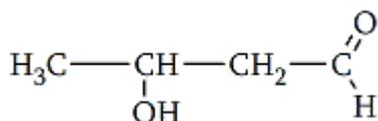
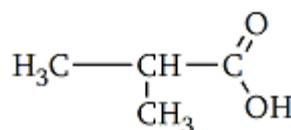
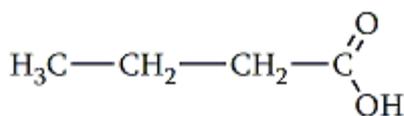
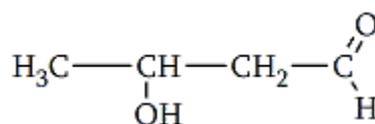
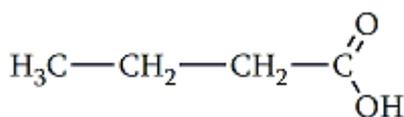
Exercice II-01

Déterminer le nombre d'insaturations portées par les composés suivants :

- 1) C₅H₁₂ 2) C₅H₁₀ 3) C₅H₈ 4) C₂H₄O 5) C₂H₄O₂ 6) C₄H₁₀O 7) C₃H₆Br₂

Exercice II-02

Quelle relation d'isomérisation existe-t-il entre chaque paire de molécules ?



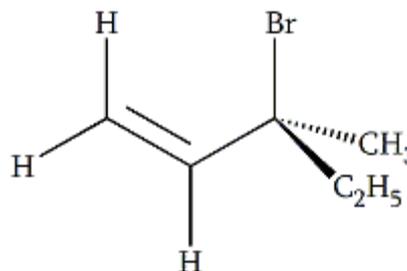
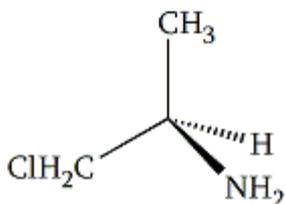
Exercice II-03

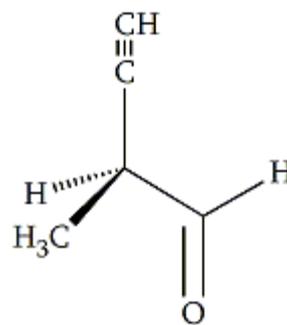
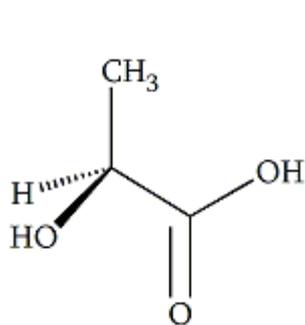
Selon les règles séquentielles de Cahn-Ingold-Prelog, quel est l'ordre de priorité des substituants suivants ?

- | | | | |
|-------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| (1) —OH | —OCH ₃ | —CH ₃ | —CH ₂ OH |
| (2) —CN | —NHCH ₃ | —CH ₂ NH ₂ | —NH ₂ |
| (3) —COOH | —COCH ₃ | —CHO | —CONH ₂ |
| (4) —CH=CH ₂ | —CH(CH ₃) ₂ | —C(CH ₃) ₃ | —CH ₂ CH ₃ |

Exercice II-04

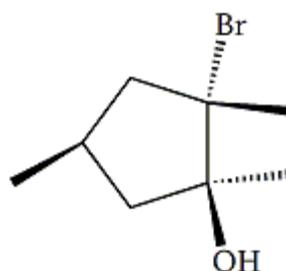
Déterminer les descripteurs stéréochimiques R ou S des carbones asymétriques des molécules suivantes :





Exercice II-05

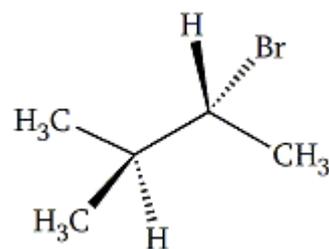
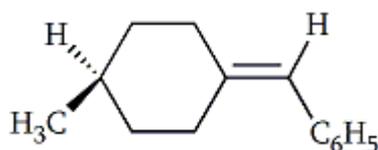
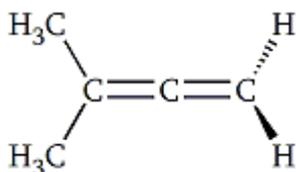
1) On considère le bromoalcool cyclique suivant :



a. Déterminer les descripteurs stéréochimiques R ou S des carbones asymétriques de cette molécule.

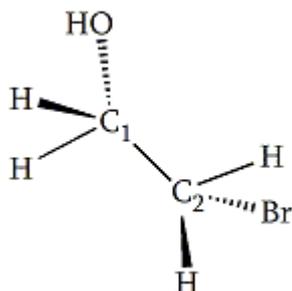
b. Combien cette molécule possède-t-elle de stéréoisomères de configuration ? Justifier.

2) Les molécules suivantes sont-elles chirales ?



Exercice II-06

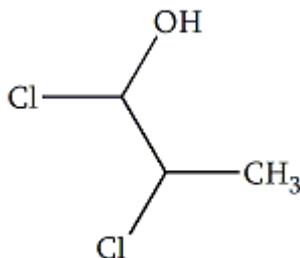
On donne la représentation de Cram de la molécule suivante :



- 1) Écrire la représentation de Newman de la molécule. Est-ce le conformère le plus stable sachant que les interactions électroniques et spatiales répulsives sont très importantes entre les groupes $-OH$ et $-Br$?
- 2) En déduire la conformation la plus stable. Le réécrire en représentation de Cram.

Exercice II-07

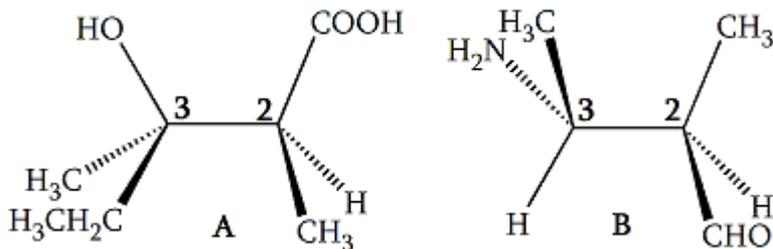
On donne la molécule suivante :



- 1) Combien a-t-elle de carbones asymétriques ?
- 2) Déterminer son nombre de stéréoisomères.
- 3) Dessiner ces stéréoisomères en projection de Cram ainsi qu'en projection de Newman et les nommer.
- 4) Indiquer les stéréoisomères qui sont énantiomères et ceux qui sont diastéréoisomères.

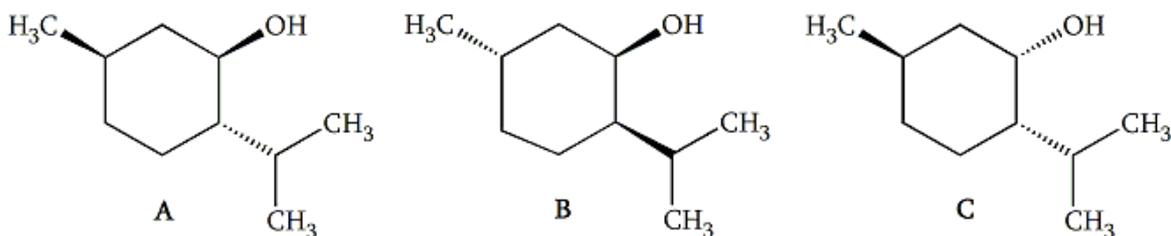
Exercice II-08

Représenter les molécules A et B selon Newman suivant l'axe C_2-C_3 en conservant les conformations proposées :



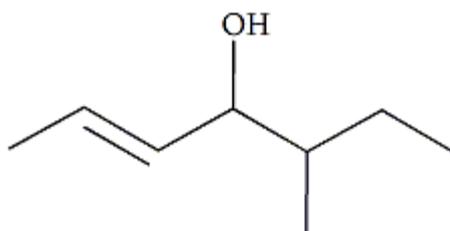
Exercice II-9

Quelle relation d'isomérisie existe-t-elle entre les trois molécules suivantes **A**, **B** et **C** ?



Exercice II-10

Combien de stéréoisomères, l'alcool allylique (molécule ci-dessous) possède-t-il ?



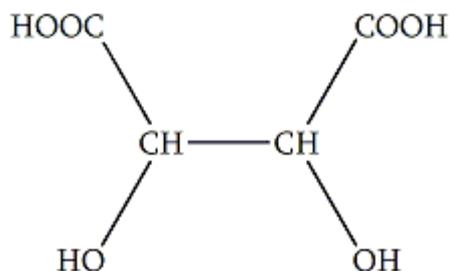
Exercice II-11

Représenter les molécules suivantes selon la projection de Fischer :

- 1) (R) 2-bromopentane
- 2) (3S, 4R) 3, 4-dibromoheptane
- 3) (S) 1-fluoro-2-chloropropane
- 4) (2R, 3R) 3-méthylpentan-2-ol

Exercice II-12

Soit la molécule suivante :



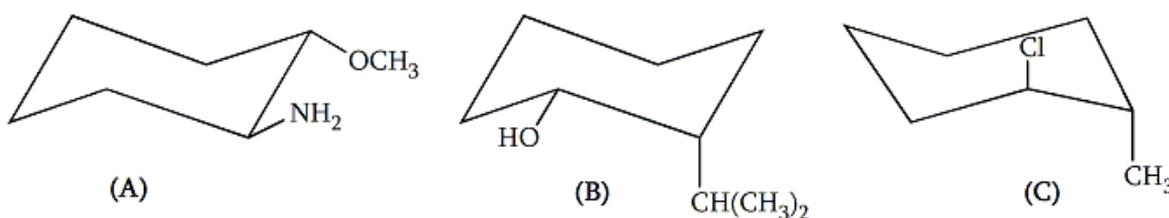
- 1) Représenter les carbones asymétriques par un astérisque.
- 2) Représenter en Cram, en projection de Newman et de Fischer les différentes configurations correspondantes à la molécule.

- 3) Attribuer la configuration de chaque carbone asymétrique. Distinguer les inverses optiques, les diastéréoisomères, et les mélanges racémiques.
- 4) Combien ce composé possède-t-il de formes actives sur la lumière polarisée. Expliquer.

Exercice II-13

Pour chacun des dérivés suivants du cyclohexane :

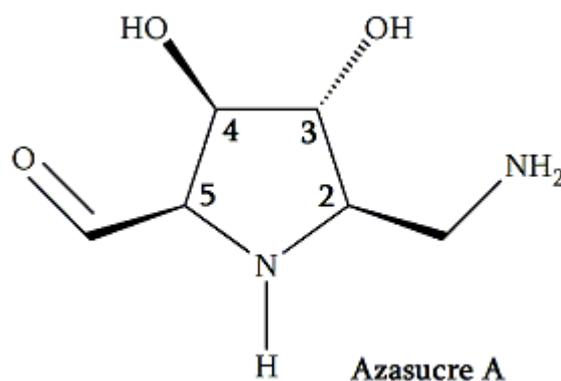
- 1) Préciser si les deux substituants sont en configuration cis ou trans.
- 2) Indiquer si la molécule se trouve dans sa conformation la plus stable. Si cette dernière réponse est « non », effectuer le basculement adéquat sur le cycle et représenter la conformation la plus stable.
- 3) Représenter le cycle en projection plane (avec une perspective de Cram pour les substituants).



Exercice II-14

Les azasucres sont des hétérocycles azotés analogues aux sucres. Ce sont des inhibiteurs de certaines enzymes (glycosidases et glycotransférases), et certains permettent de réduire l'activité des cellules cancéreuses.

- 1) On s'intéresse ici à un azasucré particulier A, dont la formule est donnée ci-dessous :



- a. Donner la formule brute de **A**.
 - b. Identifier toutes les fonctions chimiques présentes dans **A**.
 - c. Déterminer le nombre de carbones asymétriques dans cette molécule. En déduire le nombre de stéréoisomères de configuration que possède **A** ?
 - d. Donner le descripteur stéréochimique de l'atome de carbone asymétrique **5** de **A** (préciser les ordres de priorité des groupes selon Cahn, Ingold et Prelog (C.I.P)).
- 2) On veut mesurer le pouvoir rotatoire spécifique, α_0 , d'une substance inconnue. On a rempli un tube polarimétrique de 20 cm de long d'une solution à $C = 50 \text{ g.L}^{-1}$ de cette substance. À l'aide d'un polarimètre de Laurent, on a pu mesurer un pouvoir rotatoire $\alpha = -9,2^\circ$.
- a. Cette substance est-elle dextrogyre ou lévogyre ?
 - b. Déterminer le pouvoir rotatoire spécifique de cette substance.
 - c. Quelle serait la concentration d'une solution de cette même substance dont le pouvoir rotatoire serait $\alpha' = -14,8^\circ$.

Exercice II-15

- 1) Soit le composé suivant : $\text{H}_3\text{C}-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{COOH}$.
- a. Représenter en projection de Fischer tous les stéréoisomères possibles.
 - b. Indiquer les couples d'énantiomères et de diastéréoisomères.
 - c. Les stéréoisomères sont-ils tous optiquement actifs.
 - d. Quelle est la différence qui existe entre les stéréoisomères conformationnels et configurationnels.
- 2) Représenter selon la convention de Cram les deux stéréoisomères d'alanine, nommées selon l'IUPAC :
- a. acide (R)-2-aminopropanoïque et son énantiomère l'acide (S)-2-aminopropanoïque.
 - b. Calculer le pouvoir rotatoire α des deux solutions suivantes, contenant un mélange des deux alanines placées dans une cuve de longueur $\ell = 2 \text{ dm}$:
 - *Solution 1* : (R)-alanine ($[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}} = -8,5^\circ$; $C_1 = 0,1 \text{ g/mL}$) + (S)-alanine ($[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}} = +8,5^\circ$ $C_2 = 0,2 \text{ g/mL}$)

- *Solution 2* : (R)-alanine ($[\alpha]_D^{20^\circ C} = -8,5^\circ$) + (S)-alanine ($[\alpha]_D^{20^\circ C} = +8,5^\circ$); avec $C_1 = C_2 = 0,2 \text{ g/mL}$

Exercice II-16

1) a. Représenter les différentes conformations chaises, en passant par la conformation bateau, des deux orientations (a) et (b) de la molécule ci-dessous :



(a)



(b)

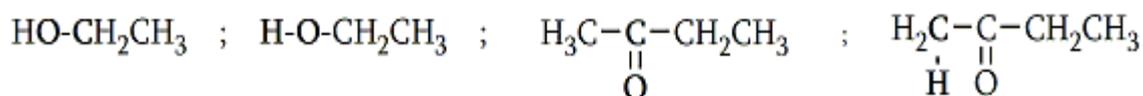
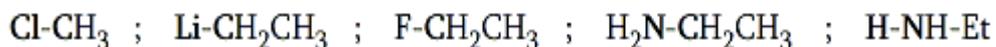
- b. Quelle est la conformation la plus stable de la molécule. Justifier votre choix.
- c. Indiquer, s'il y a lieu, la liaison hydrogène dans chacune des conformations bateaux.
- d. Donner la configuration géométrique de la molécule dans les deux orientations (a) et (b).
- 2) a. Déterminer, s'il y a lieu, les C* et leurs descripteurs stéréochimiques.
- b. La molécule est-elle chirale ? Justifier votre réponse.
- c. En déduire le nombre de stéréoisomères de la molécule.
- 3) Donner le nom complet de la molécule dans les deux cas (a) et (b).

Chapitre III :

Effets électroniques

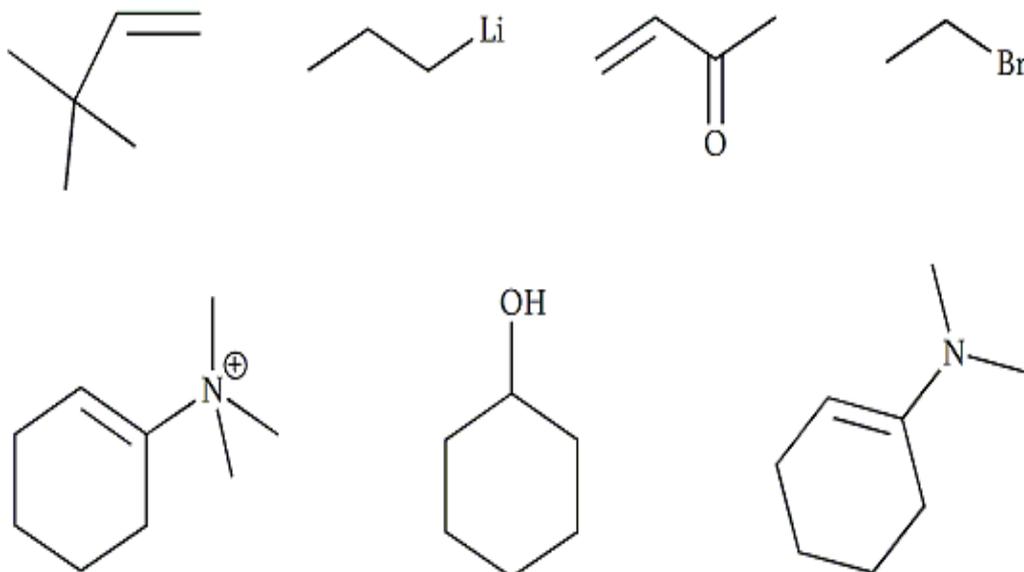
Exercice III-01

Indiquer à l'aide de charges partielles δ^+ et δ^- la polarisation des liaisons correspondant aux atomes représentés **en gras** dans les différentes molécules ci-dessous :



Exercice III-02

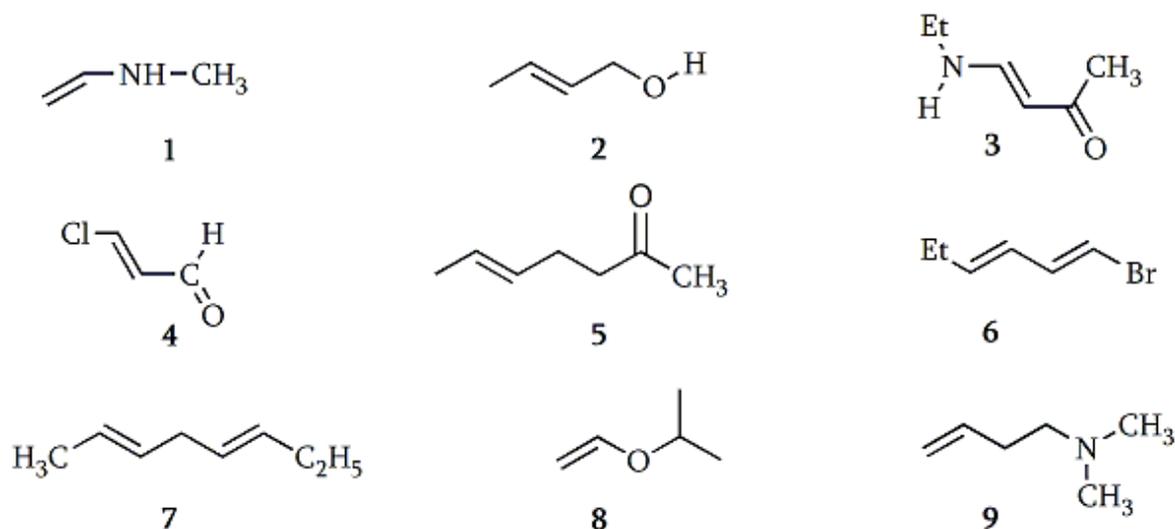
Indiquer pour chacune des molécules suivantes la nature de l'effet électronique.



Exercice III-03

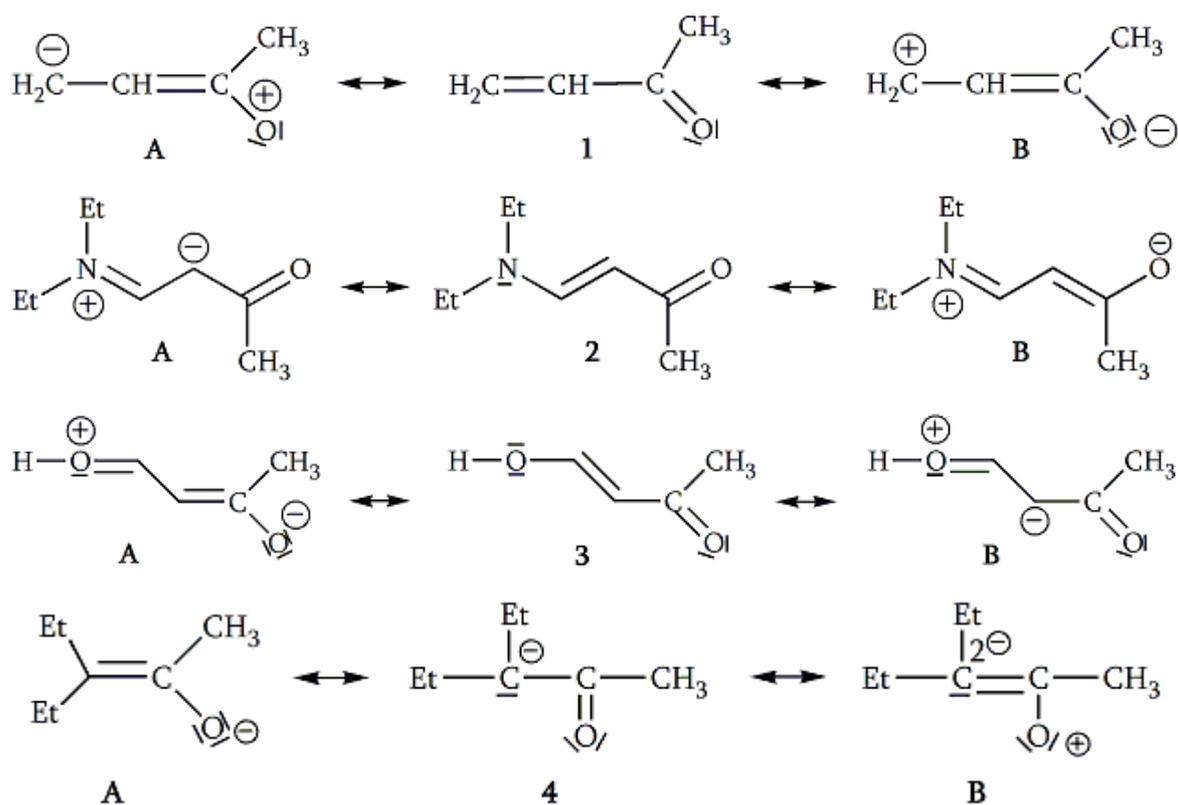
Dans la liste des 9 composés ci-dessous, indiquer quelles sont les molécules qui présentent un système ou une structure conjugué(e) qui peut conduire à une délocalisation d'électrons par mésomérie.

Lorsque c'est le cas, on écrira la forme de résonance (ou forme mésomère) dans laquelle la délocalisation est maximale.



Exercice III-04

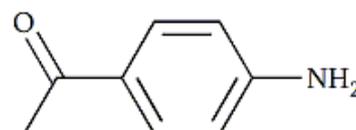
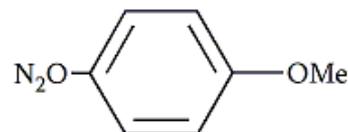
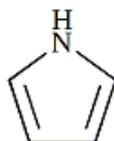
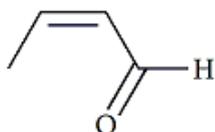
Pour les quatre molécules 1 à 4 ci-dessous, deux formes mésomères notées A et B ont été représentées successivement.



Dans chaque cas, indiquer par sa lettre A ou B, la forme mésomère la plus représentative de la molécule réelle.

Exercice III-05

Écrire les formes mésomères limites des composés suivants :



Exercice III-06

A 25°C dans l'eau on a observé :

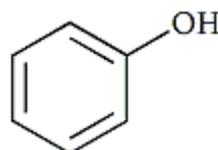
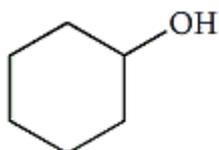
Acide	pKa
H-COOH	3,77
CH ₃ -COOH	4,76
CH ₃ -CH ₂ -COOH	4,86
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	4,90
F-CH ₂ -COOH	2,66
Cl-CH ₂ -COOH	2,85
Br-CH ₂ -COOH	2,87
I-CH ₂ -COOH	3,12
CH ₃ -CH ₂ -CHCl-COOH	2,87
CH ₃ -CHCl-CH ₂ -COOH	4,06
ClCH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	4,82
NO ₂ -CH ₂ -COOH	1,68
⁺ NH ₃ -CH ₂ -COOH	2,87

- 1) Étudier l'influence de la longueur de la chaîne carbonée et l'effet des divers substituants sur l'acidité.
- 2) Étudier l'influence de la nature de l'halogène.

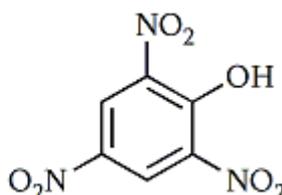
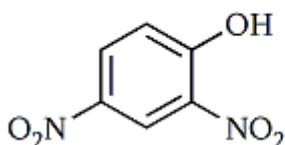
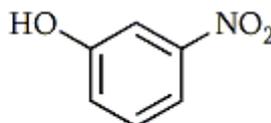
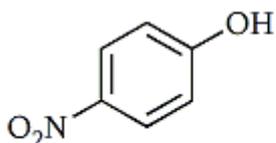
- 3) Étudier l'influence de la position relative d'un substituant sur l'acidité (ex : place d'un chlore sur la chaîne carbonée).

Exercice III-07

- 1) Attribuer les deux valeurs de pKa 10 et 16 aux deux composés suivants :



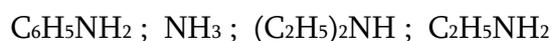
- 2) On considère les dérivés mononitrés, dinitrés et trinitrés du phénol, représentés ci-dessous :



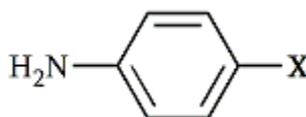
Attribuer à chaque composé la valeur de pKa correspondante : 1,02 ; 4,01 ; 7,14 ; 8,35. Justifier. Estimer la valeur approximative du pKa de l'orthonitrophénol.

Exercice III-08

- 1) Classer les bases suivantes par ordre de basicité croissante :

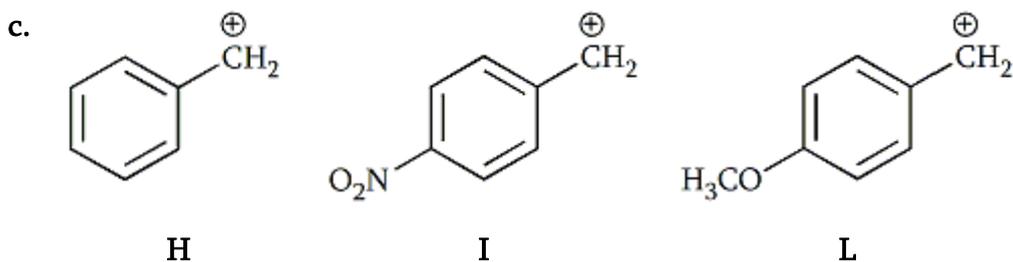
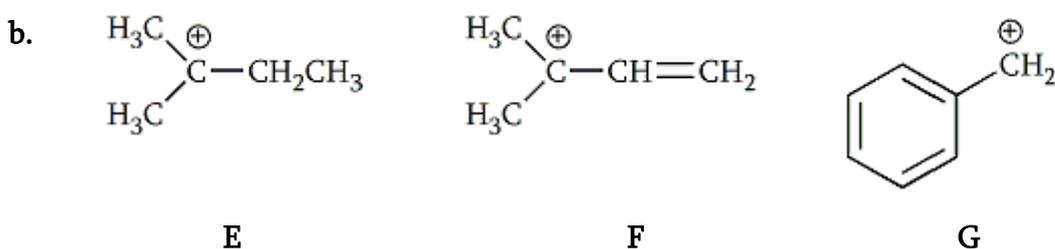
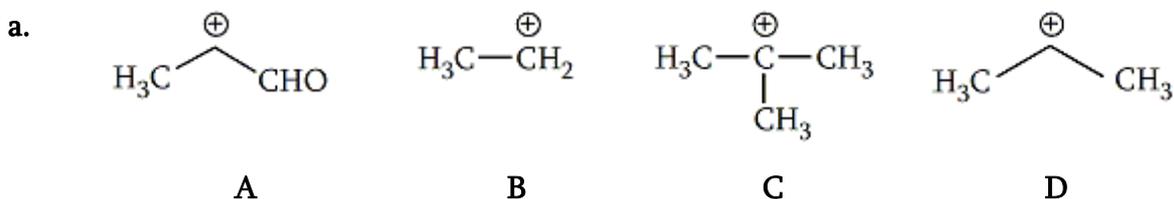


- 2) Classer par ordre de basicité décroissante les composés suivants en justifiant votre réponse :



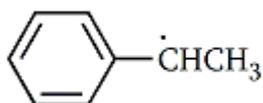
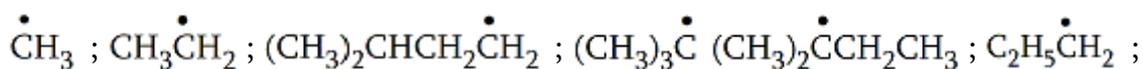
Exercice III-09

1) Pour chaque série, classer par ordre de stabilité décroissante les carbocations suivants :



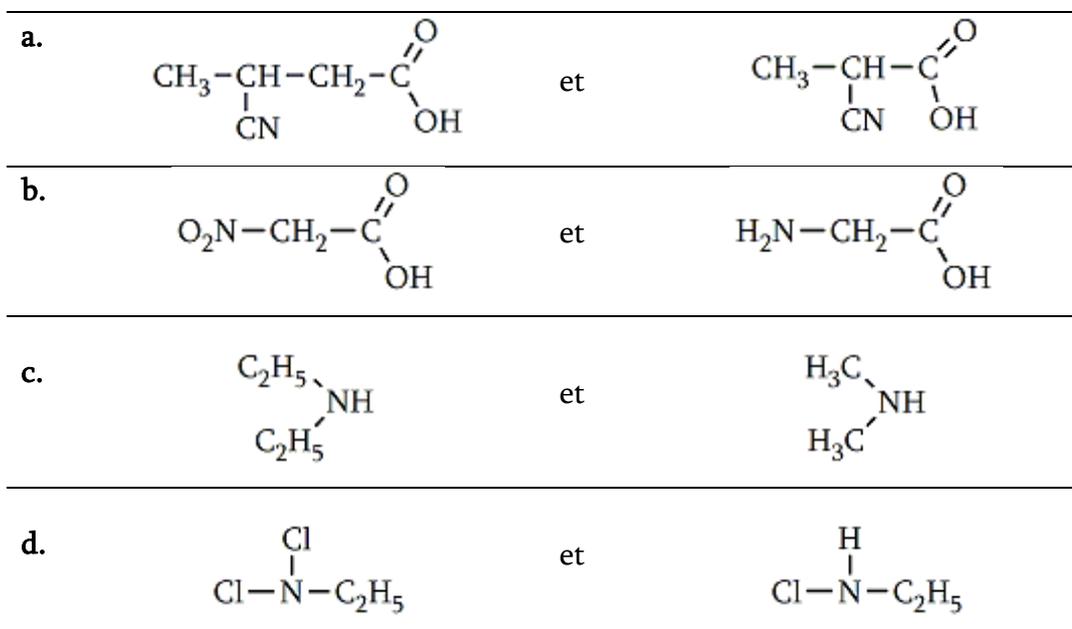
2) Que devient ce classement lorsque l'on considère les carbanions correspondants ?

3) Classer les radicaux libres par ordre de stabilité décroissante :



Exercice III-10

Comparer la force d'acidité et de basicité :

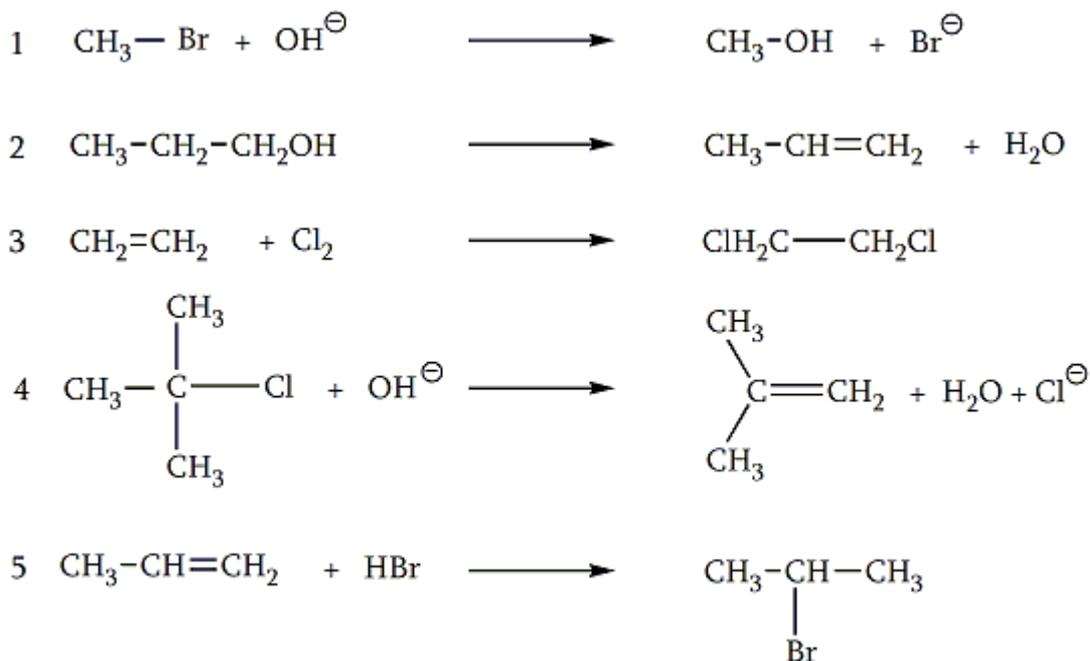


Chapitre IV :

Mécanismes réactionnels

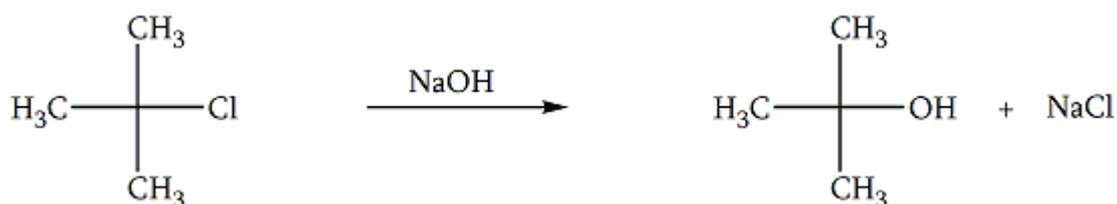
Exercice IV-01

Indiquer le type et le mécanisme des réactions ci-dessous :



Exercice IV-02

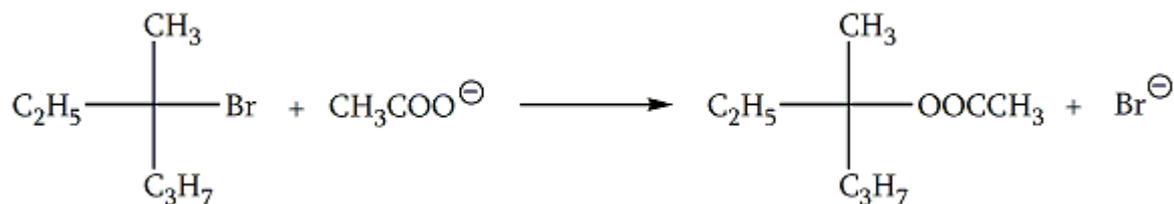
L'action de l'hydroxyde de sodium sur le 2-chloro-2-méthylpropane est une réaction unimoléculaire.



- A quel type de mécanisme appartient cette réaction ?
- Donner son mécanisme réactionnel.

Exercice IV-03

La réaction des ions acétate dans l'acide acétique sur le 3-bromo-3-méthylhexane a lieu selon le schéma :

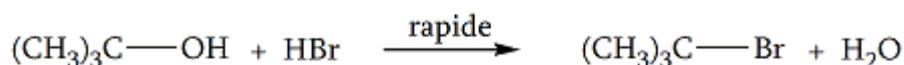


On constate que l'addition d'acétate de sodium au mélange réactionnel ne modifie pas la vitesse de la réaction.

- 1) Quel est le type de cette réaction ? On précisera les différentes étapes du mécanisme. Quelle est l'étape cinétiquement limitante de la réaction ?
- 2) En partant d'un énantiomère pur du dérivé bromé, on constate que le pouvoir rotatoire du mélange réactionnel décroît puis s'annule. Expliquer ce phénomène.
- 3) L'addition de l'eau au mélange réactionnel accélère considérablement la vitesse de la réaction. Justifier ce fait sachant que l'eau est un solvant plus ionisant que l'acide acétique (CH_3COOH).

Exercice IV-04

1) On étudie la réaction suivante effectuée en milieu aqueux :



L'expression de sa vitesse est :

$$v = k.[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}]$$

Écrire le mécanisme de cette réaction compatible avec l'expression de la vitesse en précisant les étapes lentes et rapides.

2) L'alcool précédent, avec le même réactif HBr et dans les mêmes conditions, conduit par déshydratation à un alcène. Écrire le mécanisme de cette deuxième réaction.

Exercice IV-05

Le (*Z*)-pent-2-ène traité par l'acide bromhydrique (bromure d'hydrogène) conduit à un mélange de deux isomères B (achiral) et C (chiral).

Par action de la potasse (hydroxyde de potassium) concentrée, B mène à nouveau à un mélange de deux isomères parmi lesquels D est majoritaire. Le traitement de D par une solution de brome (dibrome) donne E (mélange racémique).

Donner les formules développées planes de A, B, C, D et E. Représenter les deux énantiomères de E selon la convention de Newman en conformation éclipsée.

Exercice IV-10

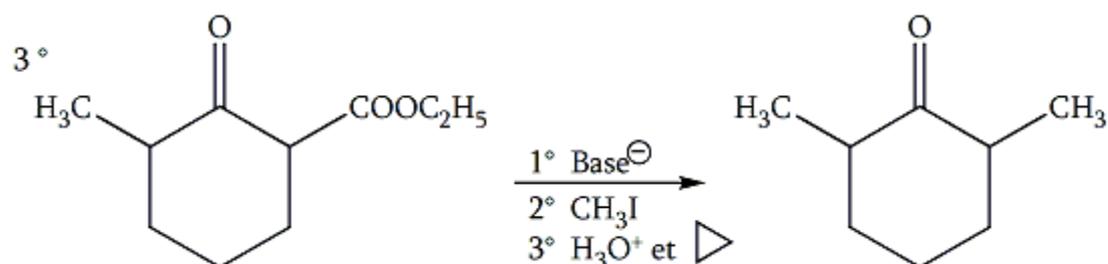
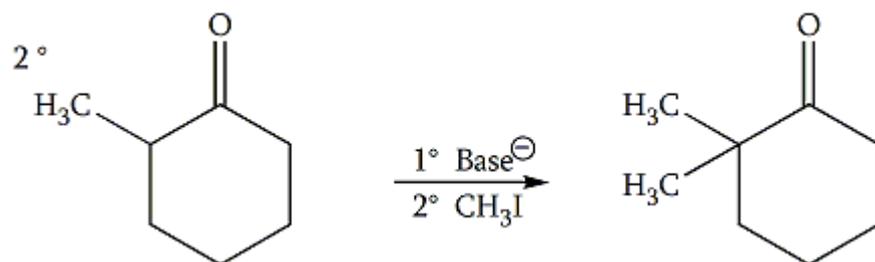
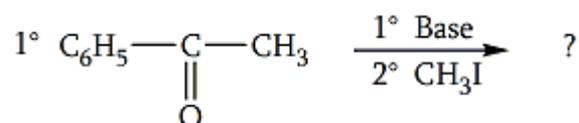
- 1) Donner le mécanisme de l'hydratation en milieu acide du 3-méthylpent-2-ène.
- 2) Quel produit obtiendrait-on si l'on traitait cet éthylénique par l'éthanol C_2H_5OH dans les mêmes conditions ?
- 3) De la même façon, qu'obtiendrait-on en traitant le pent-4-én-1-ol: $H_2C=CH-(CH_2)_2-CH_2OH$ en milieu acide ?

Exercice IV-11

- 1) Le 1-méthylcyclohex-1-ène réagit sur l'acide bromhydrique en solution aqueuse pour former un composé de point d'ébullition bien défini. Préciser la structure du produit formé et justifier sa pureté à l'aide du mécanisme de la réaction. Ce produit peut-il présenter une activité optique ? Justifier la réponse.
- 2) Le 1-méthylcyclohex-1-ène réagit sur le brome en solution dans CCl_4 pour donner, là encore, un produit de point d'ébullition bien défini. Préciser sa structure ; ce produit est-il dédoublable ?

Exercice IV-12

Expliquer les réactions d'alkylation suivantes :



Les réactions d'alkylation en α du carbonyle sont des réactions de substitution, dont l'étape limitante est l'énolisation.

Exercice IV-13

Le propane-1,2-diolde configuration S réagit mole à mole avec l'éthanal CH_3CHO en milieu acide selon l'équation

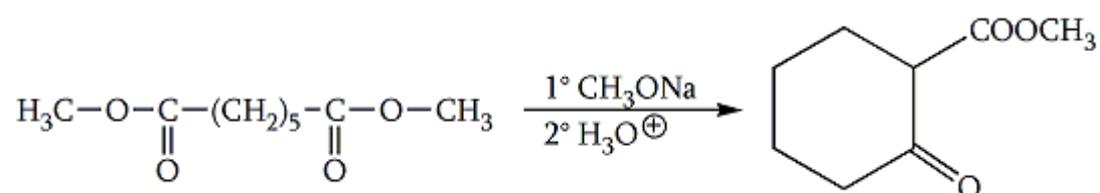


- 1) Écrire le mécanisme des différentes étapes de cette réaction.
- 2) Représenter le ou les produits obtenus.
- 3) Le milieu réactionnel présente-t-il une activité optique ? Justifier.

La réaction d'acétalisation débute par la protonation de la fonction carbonyle puis se poursuit par l'attaque nucléophile de l'une des fonctions alcool du diol sur l'éthanal. L'attaque de l'autre fonction permet enfin de créer le cycle acétalique.

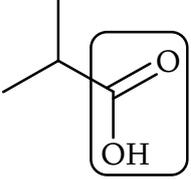
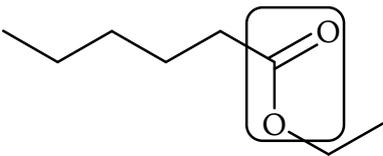
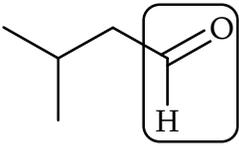
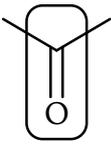
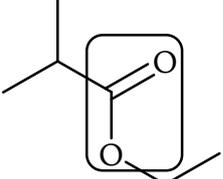
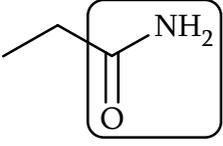
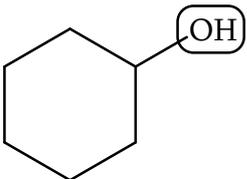
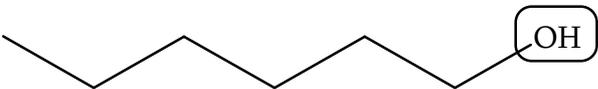
Exercice IV-14

Expliquer la réaction suivante :

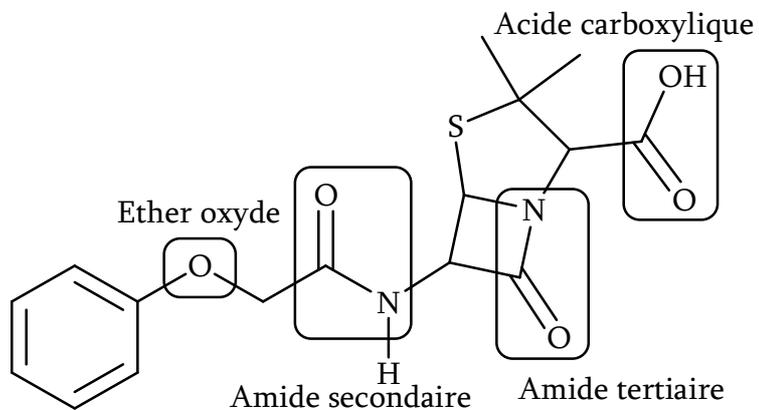
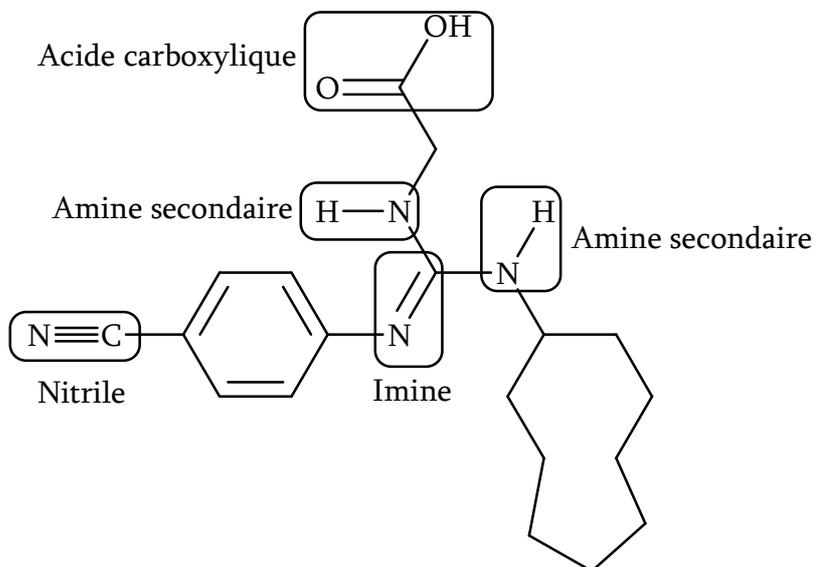
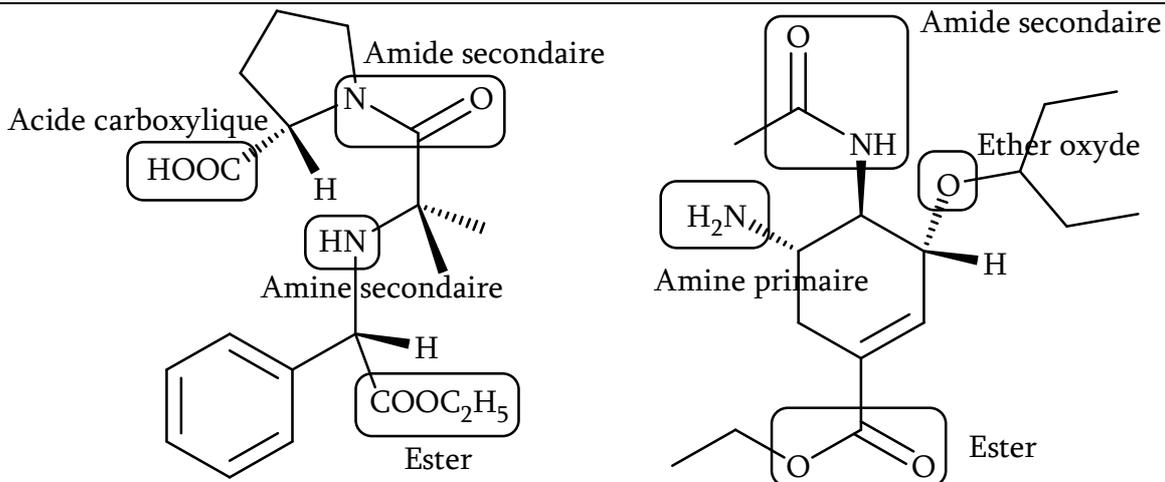


Chapitre V :
Corrigés des exercices

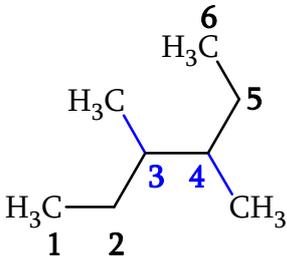
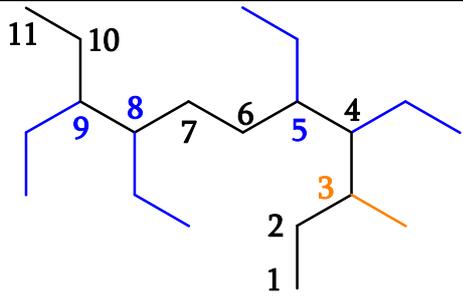
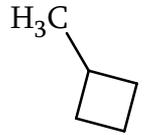
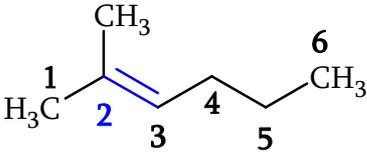
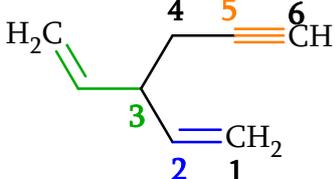
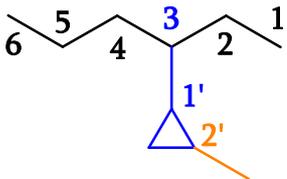
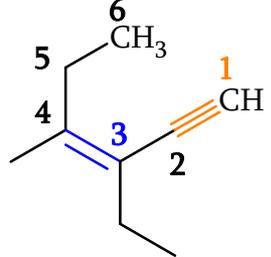
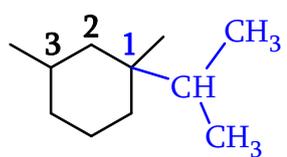
Exercice I-01

Composé	Famille chimique
	Acide carboxylique
	Ester
	Aldéhyde
	Cétone
	Ester
	Amide
CH ₄	Alcane
	Alcool
	Alcool

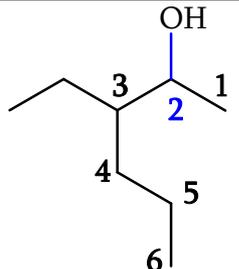
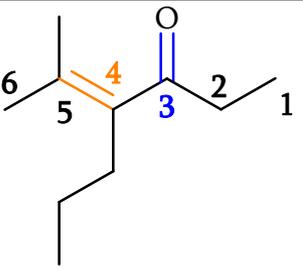
Exercice I-02



Exercice I-03

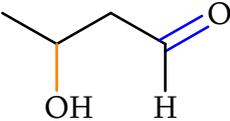
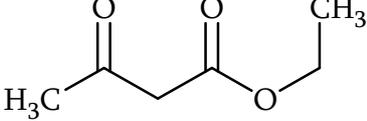
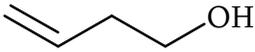
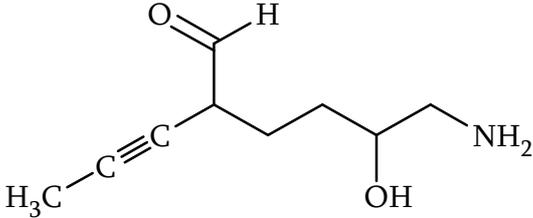
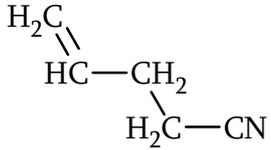
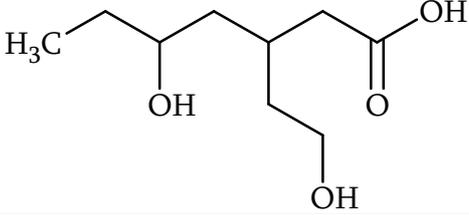
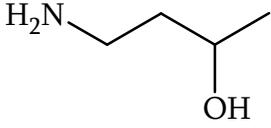
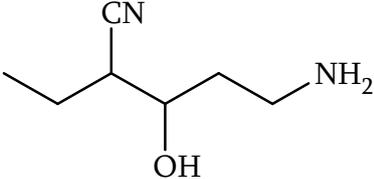
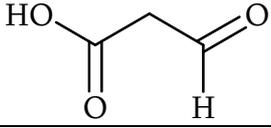
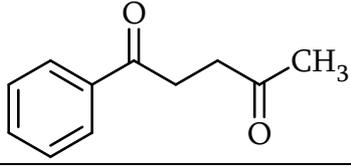
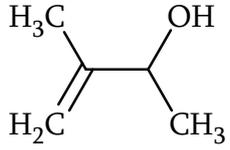
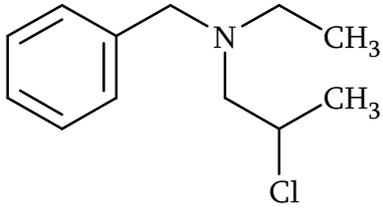
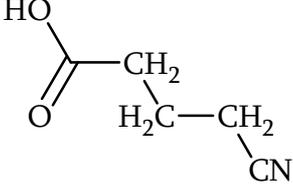
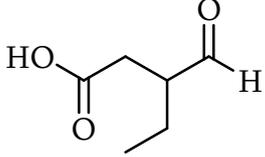
	
<p>3,4-diméthylhexane</p>	<p>4,5,8,9-tétraéthyl-3-méthylundécane</p>
	
<p>Méthylcyclobutane</p>	<p>2-méthylhex-2-ène</p>
	
<p>3-vinylhex-1-én-5-yne</p>	<p>3-(2'-méthylcyclopropyl)hexane</p>
	
<p>3-éthyl-4-méthylhex-3-én-1-yne</p>	<p>1-isopropyl-1,3-diméthylcyclohexane</p>

Exercice I-04 :

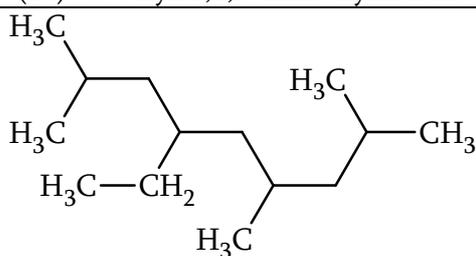
	
<p>3-éthylhexan-2-ol</p>	<p>5-méthyl-4-propylhex-4-én-3-one</p>

<p>2-isopropyl-4-oxopentanal</p>	<p>1,1-dibromo-2,3-dichloro-4-propylcyclobutane</p>
<p>N,N-diméthylbutan-2-amine</p>	<p>4-(3'-méthylcyclohexyl)butan-2-one</p>
<p>N-éthyl-N-méthylbutylamine</p>	<p>Acide 4-éthyl-3-hydroxyhex-5-énoïque</p>
<p>But-2-énoate de (2-méthylbutyle)</p>	<p>Chlorure de 3-méthylbutanoyle</p>
<p>N-méthyl-N-propyléthananamide</p>	<p>4-bromo-3,5-diméthoxyphénol</p>

Exercice I-05

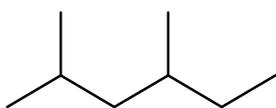
(1) : 3-hydroxybutanal	(2) : 3-oxobutanoate d'éthyle (acétylacétate d'éthyle)
	
(3) : But-3-én-1-ol	(4) : 2-(4-amino-3-hydroxybutyl)pent-3-ynal
	
(5) : Pent-4-ènenitrile	(6) : Acide 5-hydroxy-3-(2-hydroxyéthyl)heptanoïque
	
(7) : 4-aminobutan-2-ol	(8) : 5-amino-2-éthyl-3-hydroxypentanitrile
	
(9) : Acide 3-oxopropanoïque	(10) : 1-phénylpentane-1,4-dione
	
(11) : 3-méthylbut-3-én-2-ol	(12) : N-éthyl-N-(2-chloropropyl)benzylamine
	
(13) : Acide 4-cyanobutanoïque	(14) : Acide 3-formylpentanoïque
	

(15): 6-éthyl-2,4,8-triméthylnonane



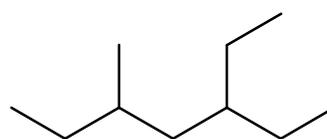
Exercice I-06

(1) 4-éthyl-2-méthylpentane



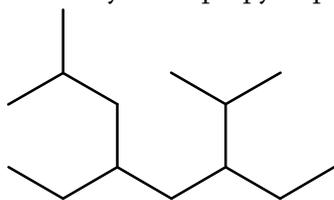
Corrigé: **2,4-diméthylhexane**

(2) 5-éthyl-3-méthylheptane



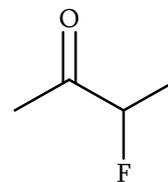
Corrigé: **3-éthyl-5-méthylheptane**

(3) 3-isobutyl-5-isopropylheptane



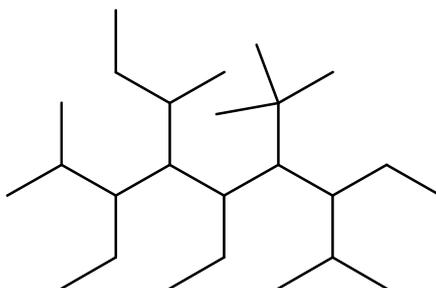
Corrigé : **3,5-diéthyl-2,7-diméthyl-octane**

(4) 2-fluoro-3-oxobutane



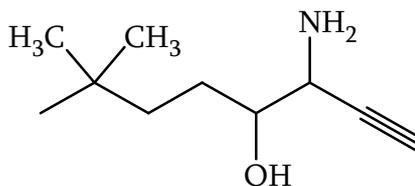
Corrigé : **3-fluorobutan-2-one**

(5) 4-(*sec*-butyl)-6-(*tert*-butyl)-3,5-diéthyl-7-isopropyl-2-méthylnonane



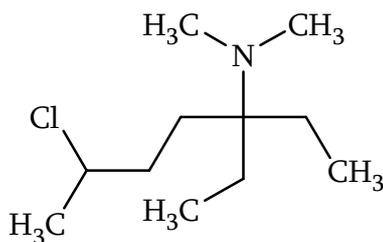
Corrigé: **4-(*sec*-butyl)-6-(*tert*-butyl)-3,5,7-triéthyl-2,8-diméthylnonane**

(6) 6-amino-2,2-diméthyl-oct-7-yn-5-ol



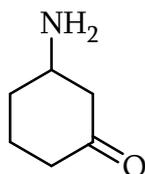
Corrigé: **3-amino-7,7-diméthyl-oct-1-yn-4-ol**

(7) 2-chloro-5-éthyl-N,N-diméthylheptan-5-amine



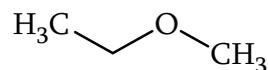
Corrigé: **6-chloro-3-éthyl-N,N-diméthylheptan-3-amine**

(8) 3-oxocyclohexylamine



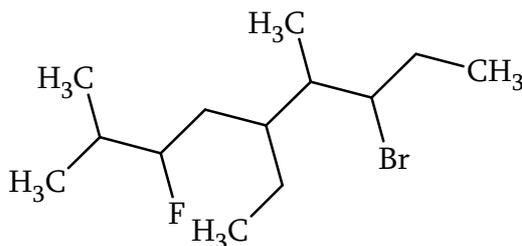
Corrigé: **3-aminocyclohexanone**

(9) Ethoxyméthane



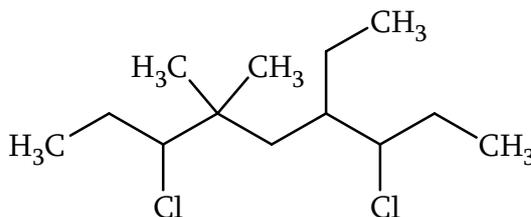
Corrigé: **Méthoxyéthane** ou bien **méthyl éthyl éther**

(10) 3-fluoro-2-méthyl-5-(2-bromo-1-méthylbutyl)heptane



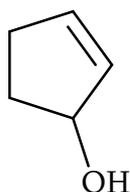
Corrigé: **7-bromo-5-éthyl-3-fluoro-2,6-diméthylnonane**

(11) 3,7-dichloro-6-éthyl-4,4-diméthylnonane



Corrigé: **3,7-dichloro-6-éthyl-4,4-diméthylnonane**

(12) cyclopent-1-ène-3-ol



Corrigé: **Cyclopent-2-énol**

Exercice II-01

Le nombre d'insaturations (Ni) c'est la somme du nombre de liaisons π plus le nombre de cycles dans une molécule.

Une insaturation correspond soit à une liaison double, soit à un cycle ne comprenant que des liaisons simples. Deux insaturations correspondent soit à une liaison triple, soit à deux doubles liaisons, soit à une double liaison et un cycle, soit à deux cycles et ainsi de suite.

Relation du nombre d'insaturation : $Ni = (2n_C + 2 - n_H + n_N - n_X)/2$

n_C : le nombre d'atomes de carbone

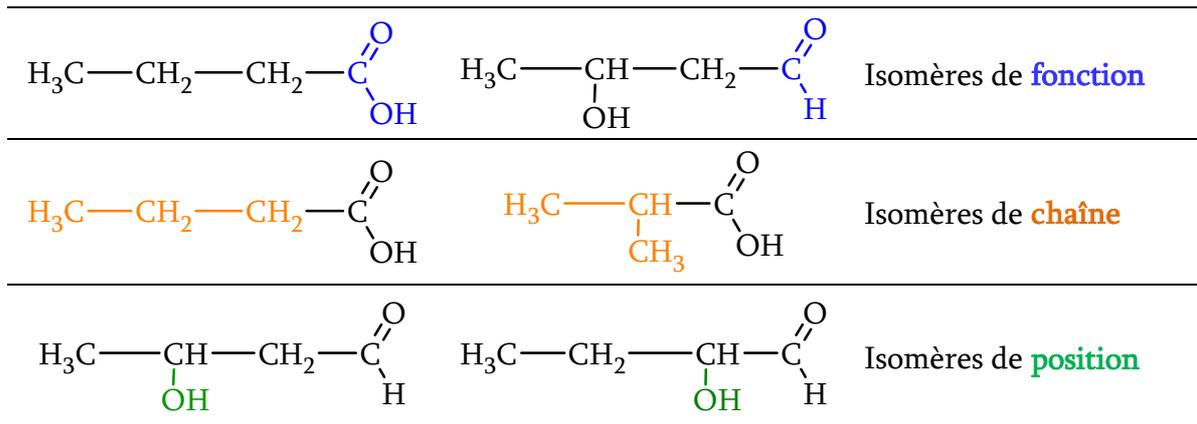
n_H : le nombre d'hydrogène

n_N : le nombre d'atome d'azote

n_X : le nombre d'atome d'halogène (F, Cl, Br ou I).

Molécule	Ni	Type d'insaturation
C_5H_{12}	$(2 \times 5 + 2 - 12)/2 = 0$	Molécule saturée.
C_5H_{10}	$(2 \times 5 + 2 - 10)/2 = 1$	Double liaison C=C ou un cycle.
C_5H_8	$(2 \times 5 + 2 - 8)/2 = 2$	02 doubles liaisons (C=C) ou une triple liaison (C≡C) ou une double liaison (C=C) + un cycle ou bien deux cycles.
C_2H_4O	$(2 \times 2 + 2 - 4)/2 = 1$	Double liaison C=C ou C=O.
$C_2H_4O_2$	$(2 \times 2 + 2 - 4)/2 = 1$	Double liaison C=C ou C=O.
$C_4H_{10}O$	$(2 \times 4 + 2 - 10)/2 = 0$	Molécule saturée. Une telle molécule comportant un atome d'oxygène peut être soit un alcool (-OH), soit un éther-oxyde(-O-).
$C_3H_6Br_2$	$(2 \times 3 + 2 - 6 - 2)/2 = 0$	Molécule saturée.

Exercice II-02



Exercice II-03

(1)

Substituant	Rang 1 Rang 2	Ordre de priorité
—OH	—O—H	2
—OCH ₃	—O—C	1
—CH ₃	—C $\begin{matrix} \text{H} \\ / \\ \text{H} \\ \backslash \\ \text{H} \end{matrix}$	4
—CH ₂ OH	—C $\begin{matrix} \text{O} \\ / \\ \text{H} \\ \backslash \\ \text{H} \end{matrix}$	3

(2)

Substituant	Rang 1 Rang 2	Ordre de priorité
—CN	—C $\begin{matrix} \text{N} \\ / \\ \text{N} \\ \backslash \\ (\text{N}) \end{matrix}$	3
—NHCH ₃	—N $\begin{matrix} \text{C} \\ / \\ \text{H} \\ \backslash \\ \text{H} \end{matrix}$	1
—CH ₂ NH ₂	—C $\begin{matrix} \text{N} \\ / \\ \text{H} \\ \backslash \\ \text{H} \end{matrix}$	4
—NH ₂	—N $\begin{matrix} \text{H} \\ / \\ \text{H} \\ \backslash \\ \text{H} \end{matrix}$	2

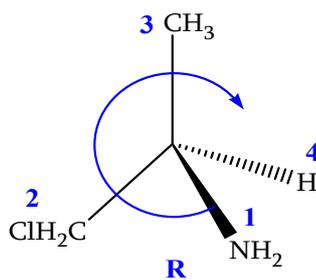
(3)

Substituant	Rang 1	Rang 2	Ordre de priorité
—COOH	C	O, (O), O	1
—COCH ₃	C	O, (O), C	3
—CHO	C	O, (O), H	4
—CONH ₂	C	O, (O), N	2

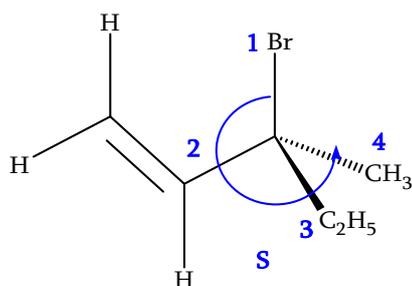
(4)

Substituant	Rang 1	Rang 2	Rang 3	Ordre de priorité
—CH=CH ₂	C	C, (C), H	(C), H, H	2
—CH(CH ₃) ₂	C	C, C, H	C, H, H	3
—C(CH ₃) ₃	C	C, C, C		1
—CH ₂ CH ₃	C	C, H, H		4

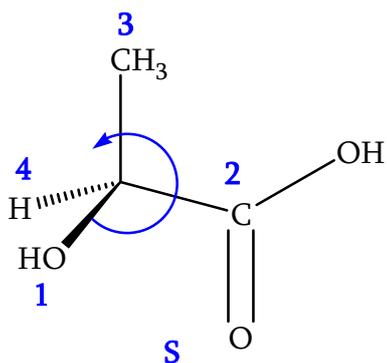
Exercice II-04



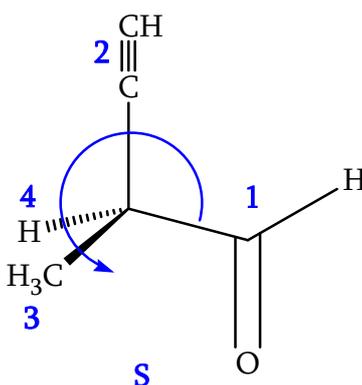
Substituant	Rang 1 Rang 2	Ordre de priorité
—NH ₂		1
—CH ₂ Cl		2
—CH ₃		3



Substituant	Rang 1 Rang 2	Ordre de priorité
—C-Br		1
—CH=CH ₂		2
—CH ₂ -CH ₃		3
—CH ₃		4



Substituant	Rang 2	Ordre de priorité
-COOH	<p>Rang 1: C bonded to O, O, O (O)</p>	2

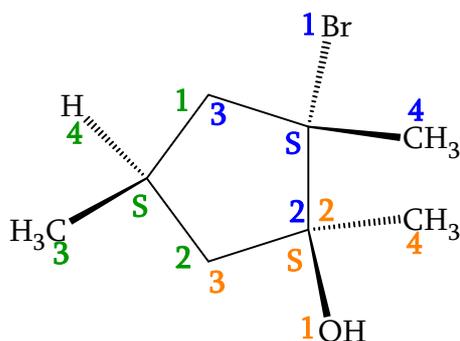


Substituant	Rang 2	Ordre de priorité
—COOH	<p>Rang 1: C bonded to O, O, O (O)</p>	1
—C≡CH	<p>Rang 1: C bonded to C, C, C (C)</p>	2

Exercice II-05

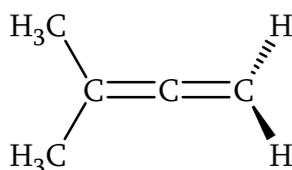
1)

a. La molécule possède trois carbones asymétriques :

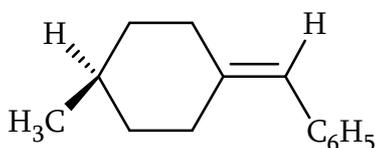


b. La molécule possède trois atomes asymétriques et aucune autre source d'asymétrie. On peut donc a priori prévoir au maximum $2^3 = 8$ stéréoisomères de configuration. Comme, de plus, aucun plan ou centre de symétrie ne peut apparaître dans aucun de ces stéréoisomères puisque les substituants des atomes asymétriques sont tous différents, il ne peut exister de composé méso, donc : il existe exactement 8 stéréoisomères de cette molécule.

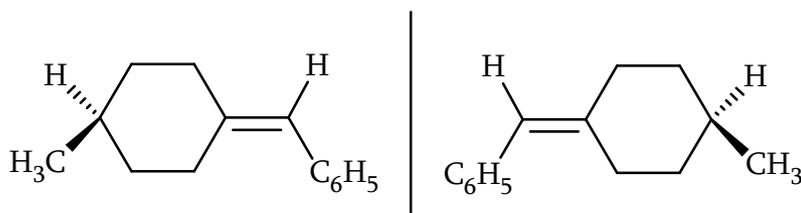
2) Les molécules suivantes sont-elles chirales ?



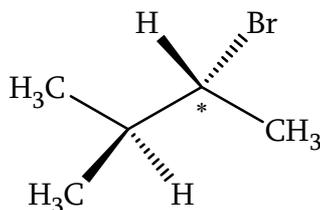
Cette molécule possède un plan de symétrie, celui de la feuille: elle est donc **achirale**. Elle possède aussi un plan de symétrie perpendiculaire à la feuille, contenant les trois atomes de carbone de la fonction allène et les deux hydrogènes, mais il suffit de mentionner un seul plan de symétrie pour prouver que la molécule n'est pas chirale.



La molécule ne présente ni plan, ni centre de symétrie, ni atome asymétrique : aucun des critères dont on dispose ne s'applique. Il faut donc dessiner l'image de la molécule dans un miroir :



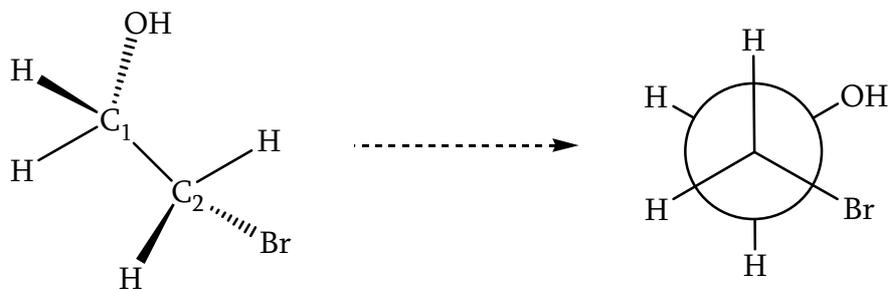
En tentant de superposer la partie droite et la partie gauche de ces molécules, par exemple les groupes phényles et les hydrogènes, on voit que les méthyles et les hydrogènes opposés ne se superposent pas. Ces deux molécules sont différentes. Donc la molécule est **chirale**.



Cette molécule possède un atome asymétrique est un seul (marqué*): elle est donc **chirale**.

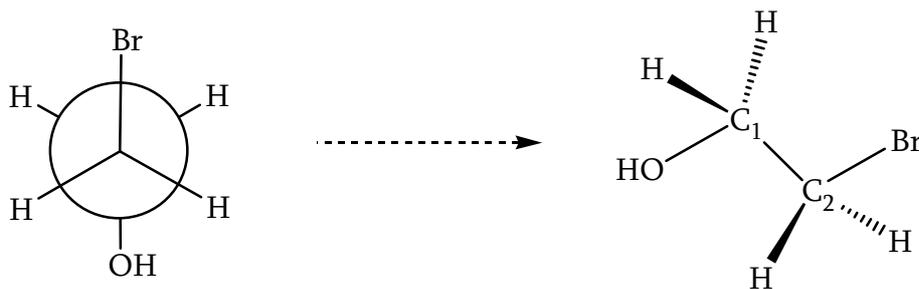
Exercice II-06

1)



Ce n'est pas le conformère le plus stable, les groupes $-OH$ et $-Br$ sont trop proches.

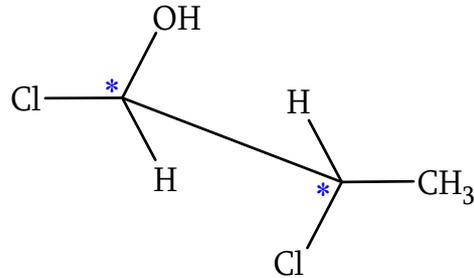
2)



Le conformère le plus stable correspond au composé décalé anti dans lequel les groupes -OH et -Br sont opposés.

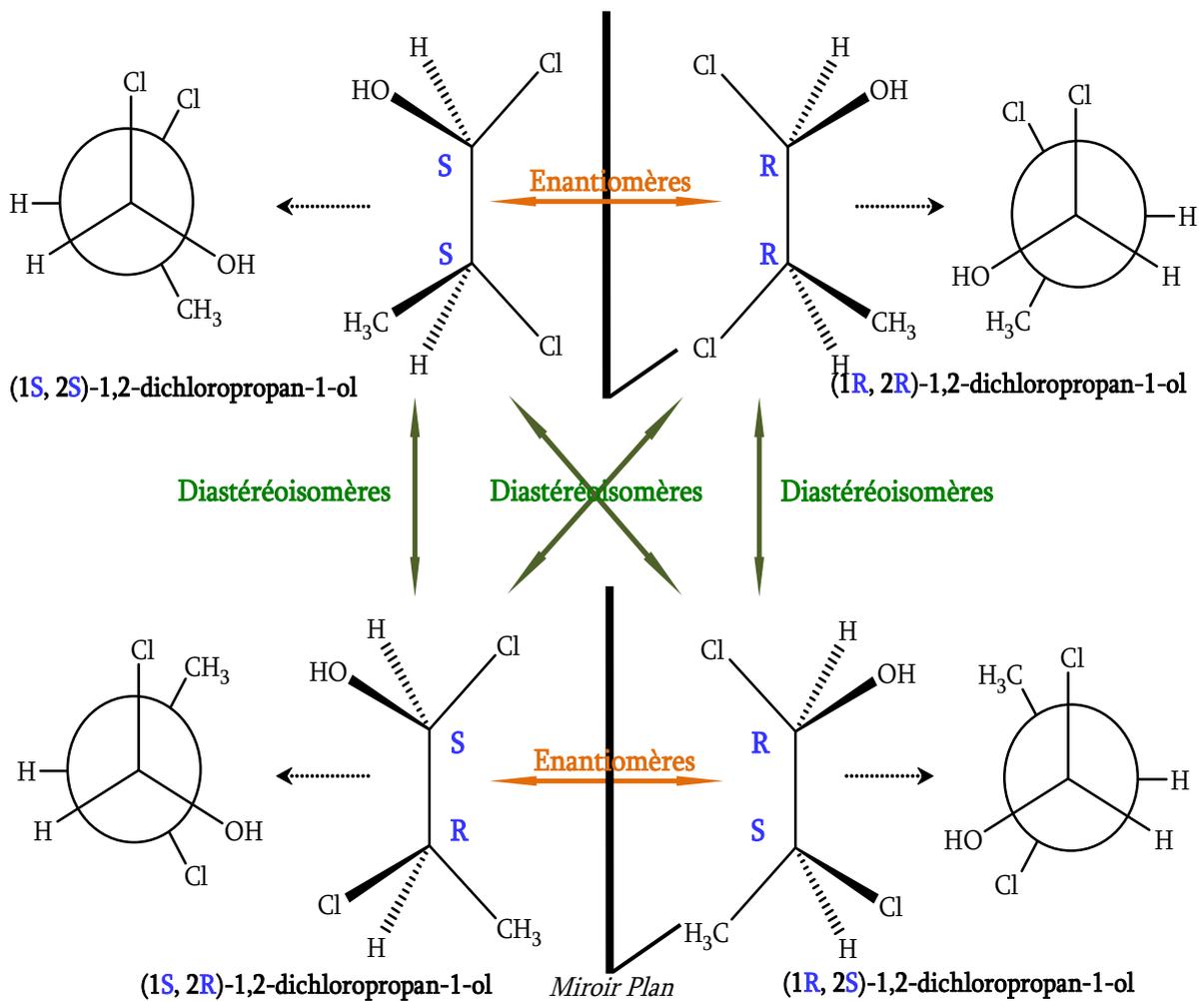
Exercice II-07

1) Cette molécule a deux carbones asymétriques (marqué *) :

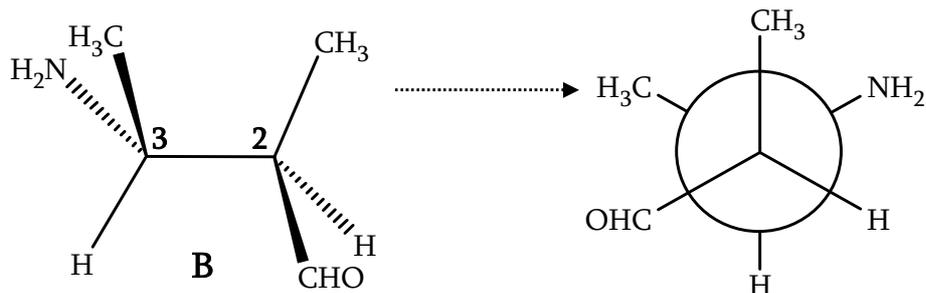
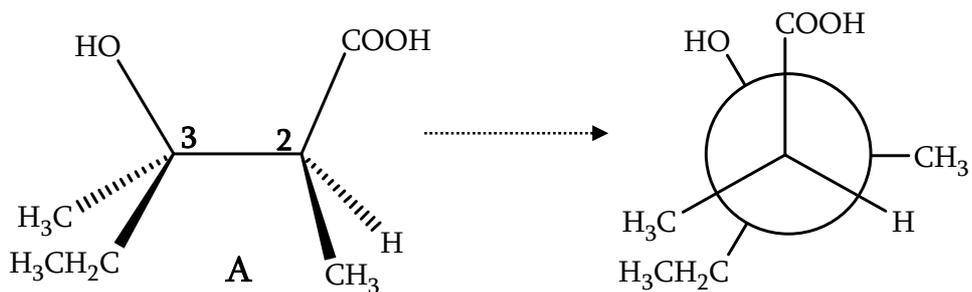


2) Elle dispose de $2^2 = 4$, soit quatre stéréoisomères.

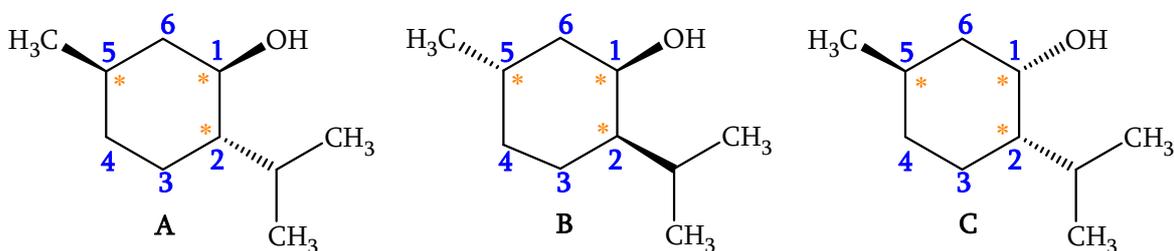
3) et 4)



Exercice II-08

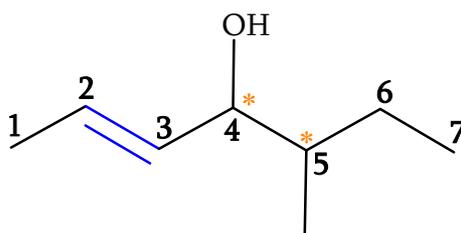


Exercice II-09



Molécule	Relation d'isomérisation	Configuration		
		C ₁	C ₂	C ₅
A	Diastéréoisomères	R	S	R
B		R	R	S
B	Enantiomères	R	R	S
C		S	S	R
A	Diastéréoisomères	R	S	R
C		S	S	R

Exercice II-10



5-méthylhept-2-én-4-ol

Il y a $2 \text{ C}^* \Rightarrow 2^2 = 4$ stéréoisomères de configuration : **RR, SS, RS, SR**.

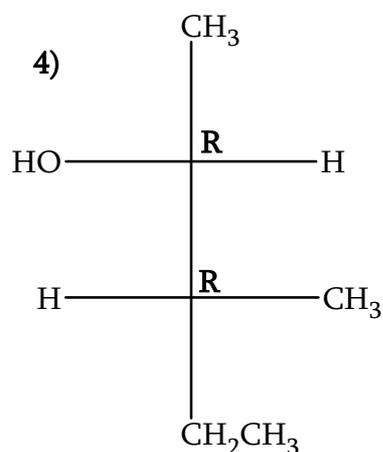
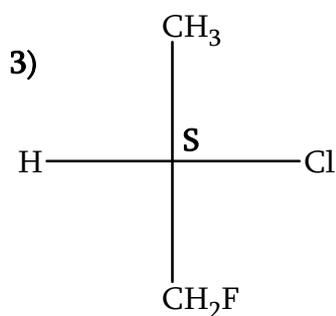
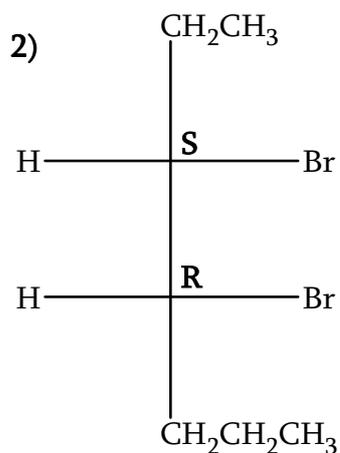
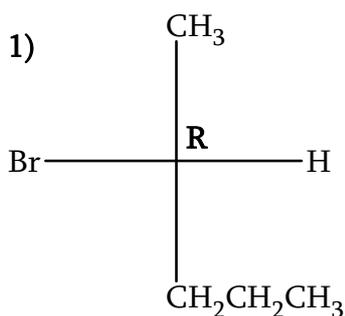
Il y a $1 \text{ C} = \text{C} \Rightarrow 2$ isomères de configuration **Z, E** pour chaque stéréoisomère.

Au total, on aura **8** stéréoisomères de configuration :

(2E, 4R, 5R); (2Z, 4R, 5R); (2E, 4R, 5S); (2Z, 4R, 5S); (2E, 4S, 5R); (2Z, 4S, 5R);

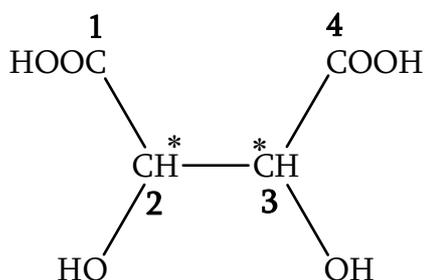
(2E, 4S, 5S); (2Z, 4S, 5S).

Exercice II-11

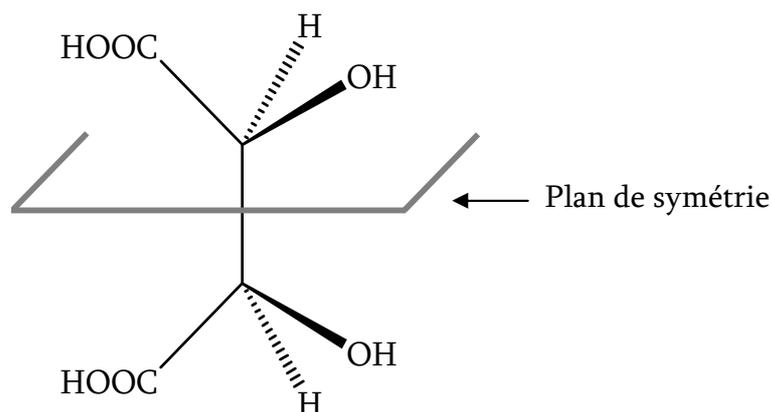
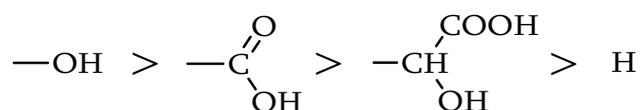


Exercise II-12

1)



2) L'ordre de priorité selon les règles (C.I.P) :



3) C₁ et C₂ portent les mêmes substituants, deux antipodes optiques thréo actifs (II et III) et un isomère méso inactif (I).

Un couple d'énantiomères (II et III).

Deux couples de diastéréoisomères (I et II), (I et III).

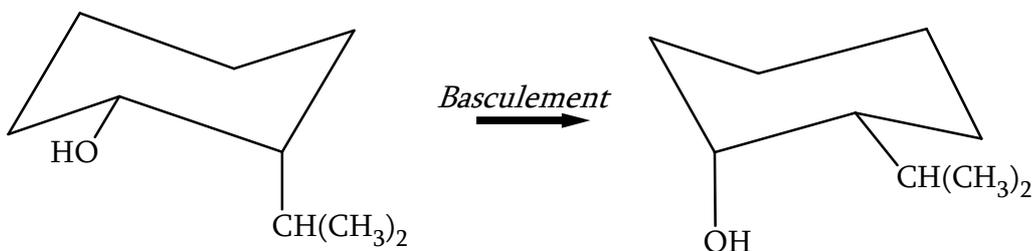
II et III mélange racémique.

4) Deux énantiomères actifs à la lumière polarisée. La molécule n'est pas optiquement active malgré qu'elle possède deux carbones asymétriques, elle possède un plan de symétrie, c'est une molécule achirale.

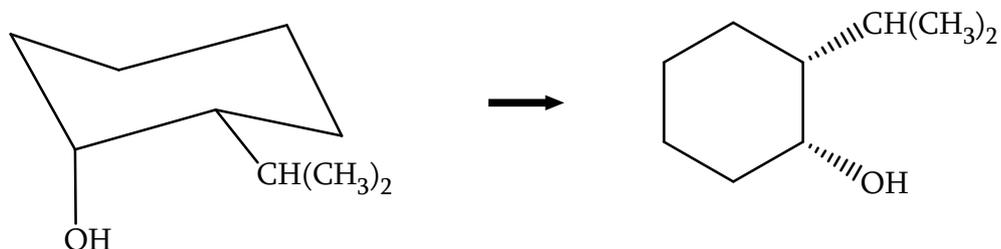
Molécule (B)

1) Configuration **cis**.

2) Le groupe isopropyle est plus volumineux que le groupe hydroxyle; la conformation la plus stable est donc la chaise où le groupe isopropyle est en position équatoriale :



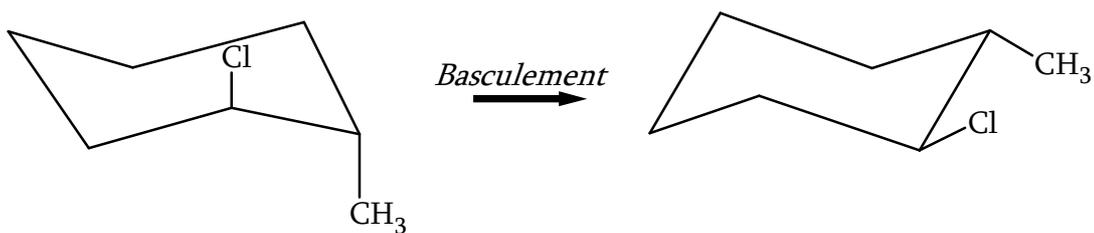
3) Projection plane :



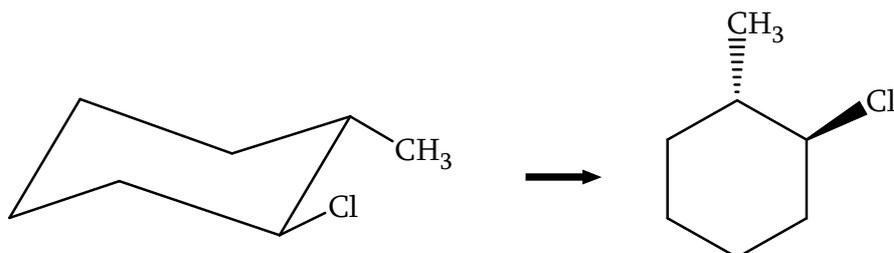
Molécule (C)

1) Configuration **trans**.

2) La conformation la plus stable est celle où les deux substituants sont en position équatoriale :



3) Projection plane :

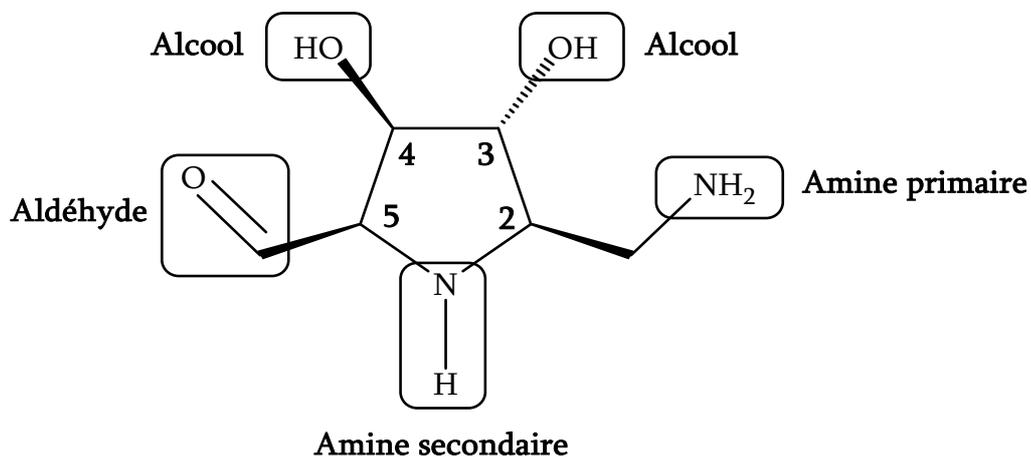


Exercice II-14

1)

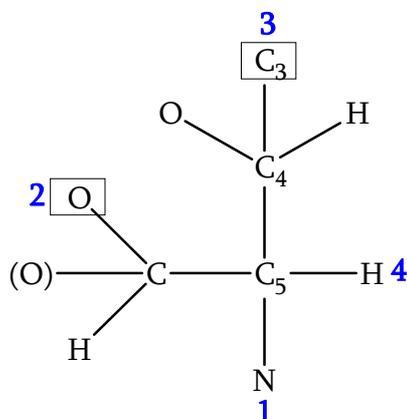
a. La formule brute de l'azasucré **A** est : $C_6H_{12}O_3N_2$

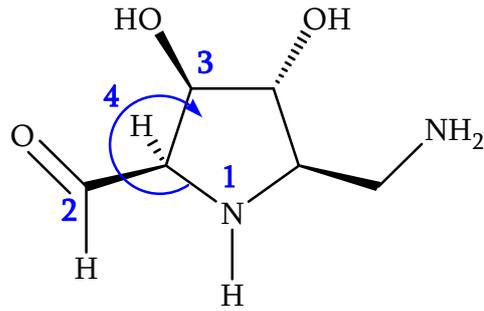
b. L'azasucré contient les fonctions aldéhyde, alcool et amine :



c. Les sources d'asymétrie de la molécule **A** sont ses atomes de carbone asymétriques, au nombre de quatre (numérotés 2, 3, 4 et 5). Comme **il ne peut pas exister de composé méso** car tous les atomes asymétriques ont des substituants différents, on peut affirmer que **A** possède exactement $2^4 = 16$ stéréoisomères de configuration.

d. L'arbre de développement est le suivant : on arrête le développement dès qu'on atteint le niveau permettant de trancher, c'est-à-dire le 2^{ème} niveau pour les branches carbonées.





Le stéréodescripteur est R

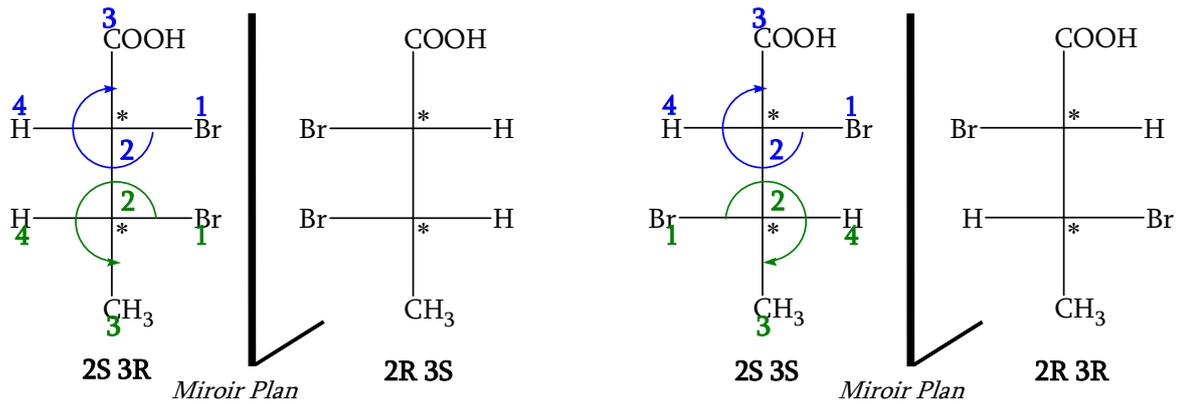
2) a. On remarque que $\alpha < 0$ donc cette substance est lévogyre.

b. $\alpha = [\alpha]_{\lambda}^T \cdot l \cdot C \Rightarrow [\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{l \cdot C} = \frac{-9,2}{2 \cdot 50 \cdot 0,001} = -92^{\circ} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$

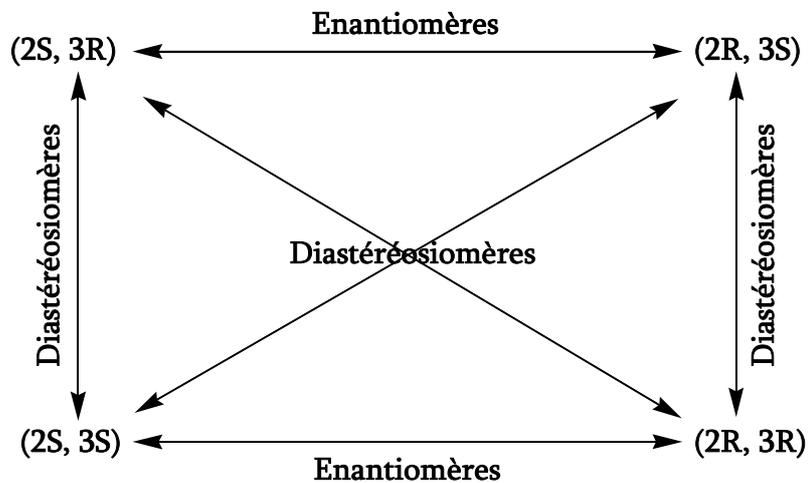
c. On aurait $C = \frac{\alpha}{[\alpha]_{\lambda}^T} = \frac{-14,8}{-92 \cdot 2} = 0,080 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Exercice II-15

1) a.



b.



▪ Deux couples énantiomères :

(2S, 3R) et (2R, 3S); (2S, 3S) et (2R, 3R).

▪ Quatre couples diastéréoisomères:

(2S, 3R) et (2R, 3R); (2S, 3S) et (2R, 3S); (2S, 3R) et (2S, 3S); (2R, 3S) et (2S, 3S).

c. Tous les stéréoisomères sont optiquement actifs (chirales), car aucun d'eux ne présente un élément de symétrie.

d. Dans la stéréoisomérisation conformationnelle, on passe d'un conformère à un autre par simple rotation. Dans la stéréoisomérisation configurationnelle, on passe d'une configuration à une autre par rupture et formation de liaison.

2) a.



(-)-acide (R)-2-aminopropanoïque (+)-acide (S)-2-aminopropanoïque
 $[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}} = -8,5^\circ \Rightarrow$ Lévrogyre $[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}} = +8,5^\circ \Rightarrow$ Dextrogyre
 (aniline naturelle)

b. De la relation du pouvoir rotatoire spécifique, on déduit le pouvoir rotatoire α selon l'équation :

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^T \cdot l \cdot C$$

Pouvoir rotatoire du mélange des deux alanines :

$$\alpha_m = ([\alpha]_{\lambda}^t(-)alanine \cdot l \cdot C_1) + ([\alpha]_{\lambda}^t(+)alanine \cdot l \cdot C_2)$$

▪ Pouvoir rotatoire de la solution N°1 :

$$\alpha_1 = [(-8,5) \cdot 2 \cdot 0,1] + [(+8,5) \cdot 2 \cdot 0,2]$$

$$\alpha_1 = +1,7^\circ$$

▪ Pouvoir rotatoire de la solution N°2 :

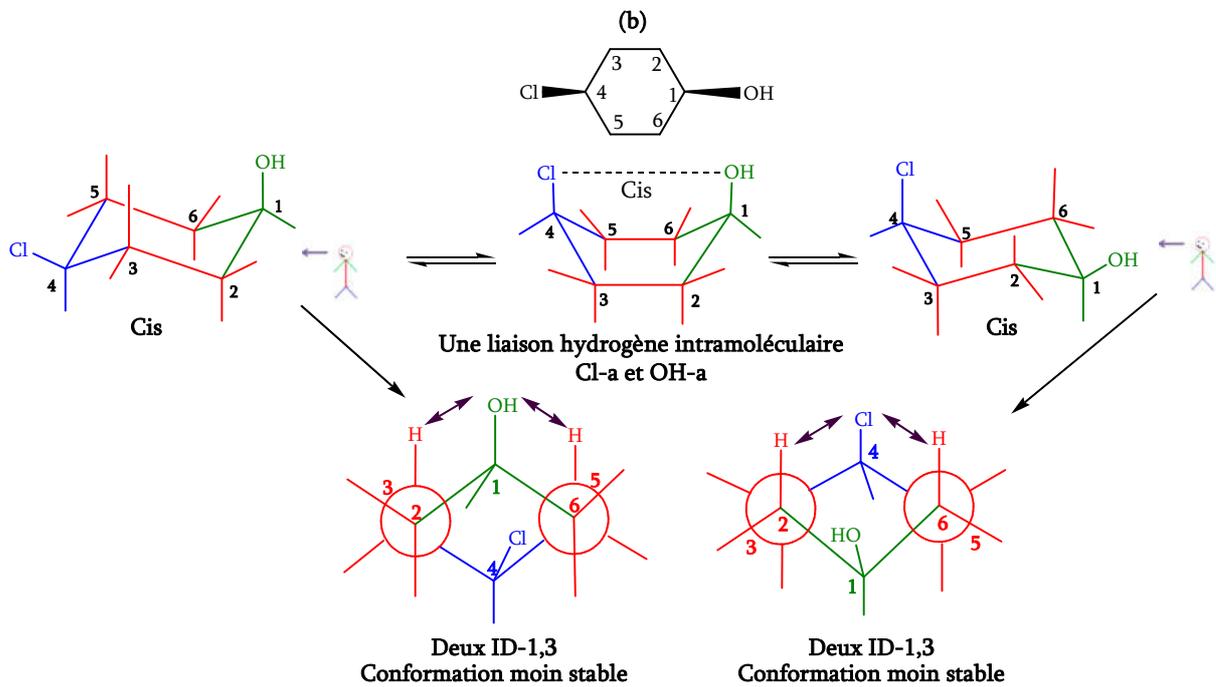
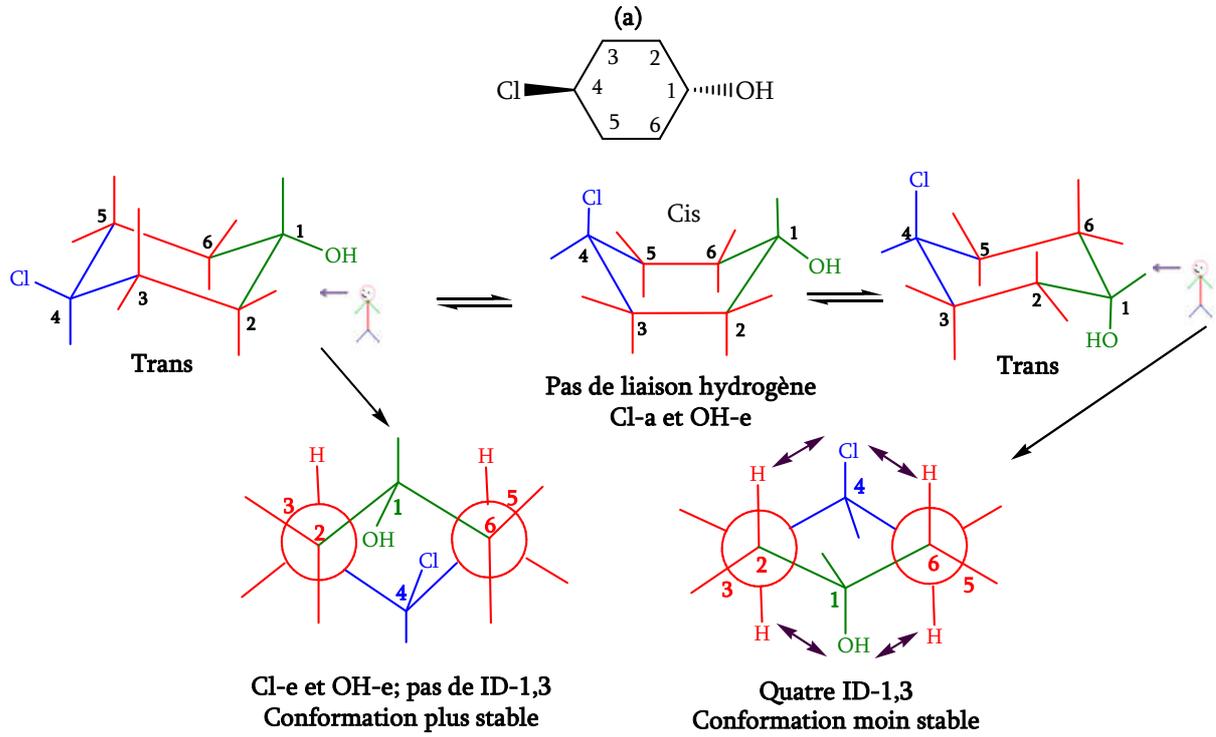
$$\alpha_2 = [(-8,5) \times 2 \times 0,2] + [(+8,5) \times 2 \times 0,2]$$

$$\alpha_2 = 0^\circ$$

En effet il s'agit d'un mélange racémique.

Exercice II-16

1)



2)

a. Il n'y a pas de carbones asymétriques.

- b. La molécule n'est pas chirale, car elle présente un plan de symétrie porté par les atomes de chlore et d'hydroxyle.
- c. Il ya deux stéréoisomères géométriques : cis et trans.

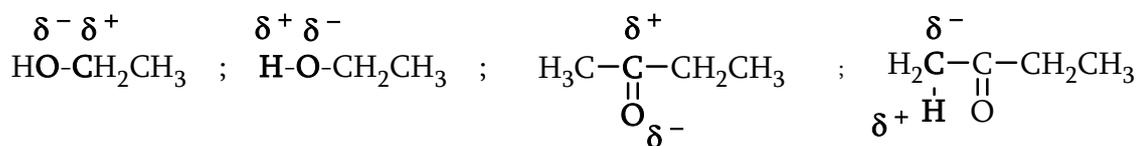
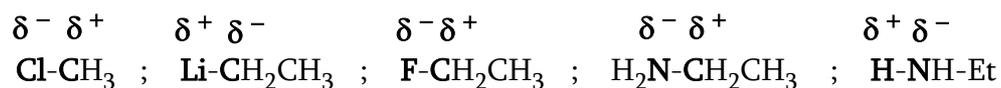
3)

(a) : (trans)-4-chlorocyclohexanol

(b) : (cis)-4-chlorocyclohexanol

Exercice III-01

Plus l'atome est électronégatif (E_n) plus il a tendance à attirer les électrons. Dans la liaison covalente polarisée, une charge δ^- correspondant à un excès d'électrons sera attribuée à l'atome de plus forte électronégativité et une charge partielle δ^+ , lié à un déficit électronique, à l'atome le moins électronégatif.



Exercice III-02

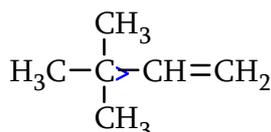
E : Électronégativité

EI⁺ : Effet inductif donneur

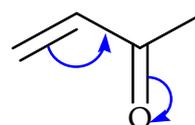
EI⁻ : Effet inductif attracteur

EM⁺ : Effet mésomère donneur

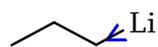
EM⁻ : Effet mésomère attracteur



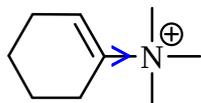
Le groupe *t*-butyle exerce un EI⁺



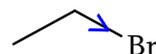
Conjugaison $\pi\sigma\pi \Rightarrow$ EM⁻ du Carbonyle



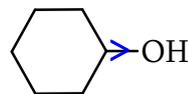
$E_C > E_{Li} \Rightarrow EI^+$ du Li



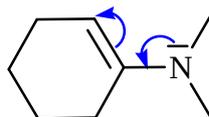
L'amine quaternaire est déficiente en électrons. Elle exerce un EI^- fort



$E_{Br} > E_C \Rightarrow EI^-$ du Brome



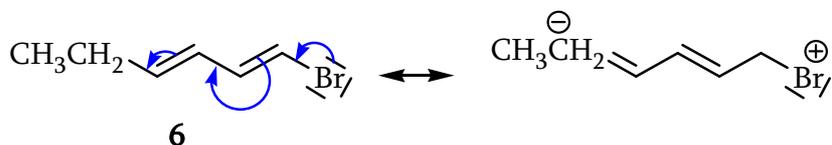
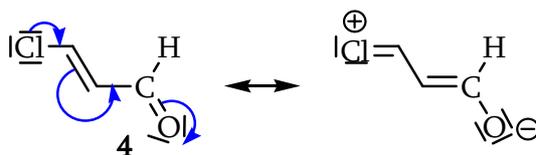
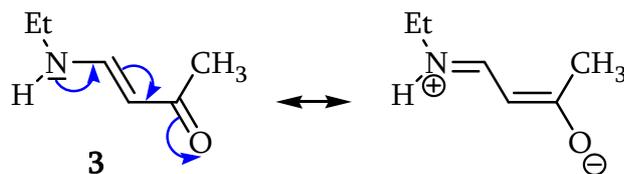
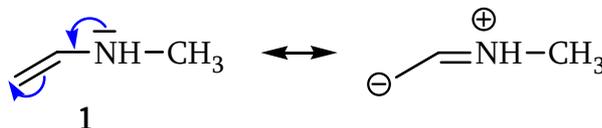
$E_O > E_C \Rightarrow EI^-$ du groupe hydroxyle

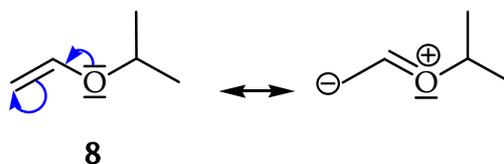


Conjugaison $n \sigma \pi \Rightarrow EM^+$ de l'amine avec EI^- de l'azote ($E_N > E_C$).
(L'effet mésomère emporte sur l'effet inductif)

Exercice III-03

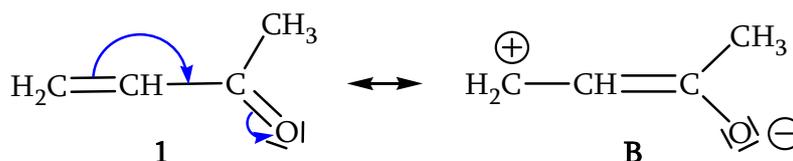
Les molécules **1**, **3**, **4**, **6** et **8** présentent un **système conjugué** et peuvent conduire, par délocalisation soit d'un doublet non liant soit d'une double liaison, à un phénomène de **mésomérie**. La forme mésomère ou forme de résonance dont la délocalisation est **maximale** est écrite à droite pour chacun des cinq composés.



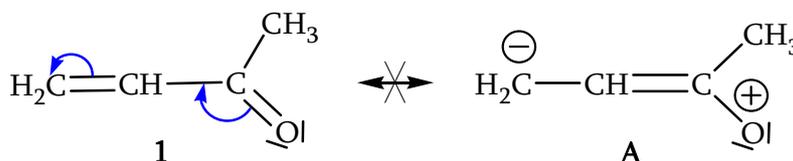


Exercice III-04

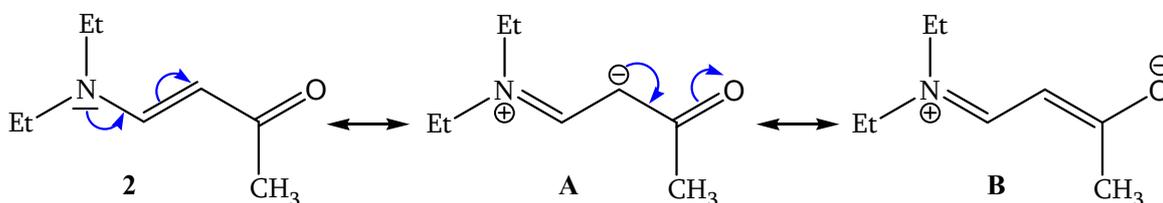
◆ Pour **1** la forme la plus contributive est **B**, la délocalisation ne pouvant se faire qu'en direction de l'atome le plus électro-négatif : l'oxygène.



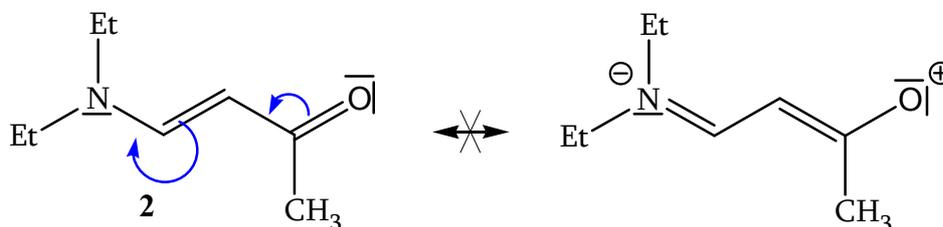
L'inverse étant quasiment exclu :



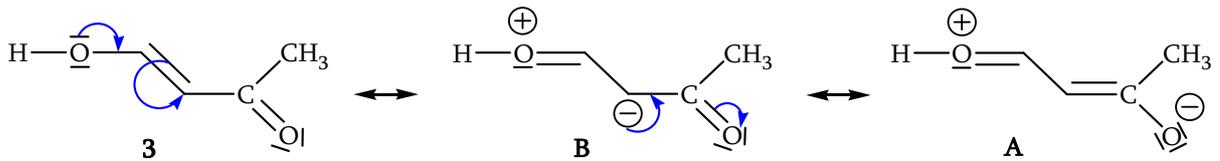
◆ Pour **2** la forme la plus contributive est **B**, car un oxygène chargé négativement est plus plausible qu'un C^\ominus :



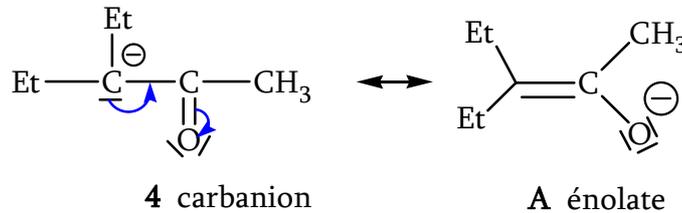
De même, toute délocalisation qui aboutirait à enlever des électrons à l'oxygène, atome le plus électro-négatif, est à exclure :



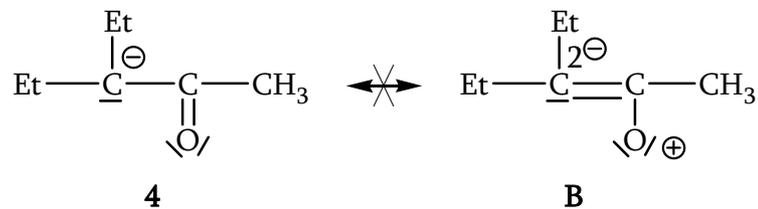
◆ Pour **3** la forme la plus contributive est **A**, toujours en vertu du fait qu'un oxygène chargé négativement est plus plausible qu'un C^\ominus :



Pour **4**, l'énolate **A** est **plus contributive** que le carbanion, car l'oxygène étant plus électro-négatif qu'un carbone, un O^{\ominus} est plus « naturel », plus plausible qu'un C^{\ominus} .



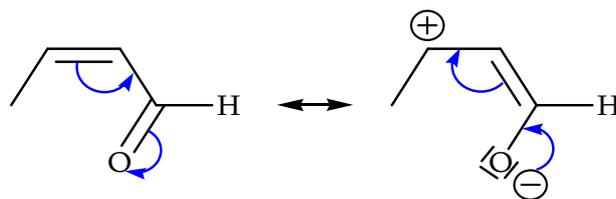
Une délocalisation de la double liaison vers le carbone, comme dans **B**, est totalement exclue :



Car ce dernier se trouverait entouré de 10 électrons (5 doublets) et porteur d'une charge multiple !

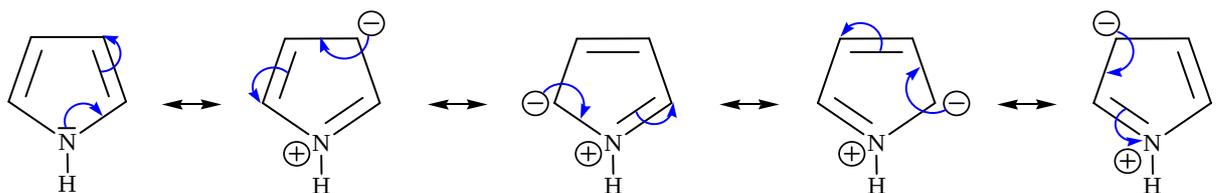
Exercice III-05

♦ Pour l'aldéhyde éthylénique on peut écrire :



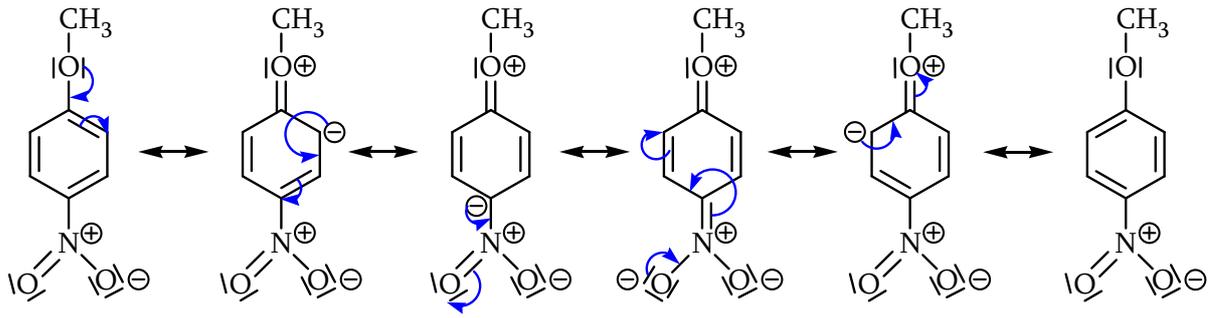
Conjugaison $\pi\sigma\pi$ et le carbonyle exerce un EM

♦ Pour le pyrrole :



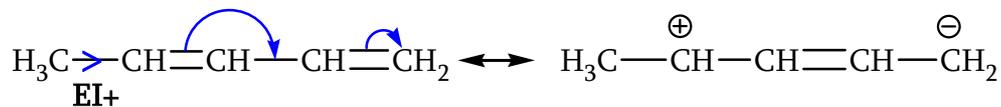
Conjugaison $n\sigma\pi$

- ◆ Dans le cas du paranitroanisole on observe un EM⁺ du méthoxy et un EM⁺ du NO₂ :

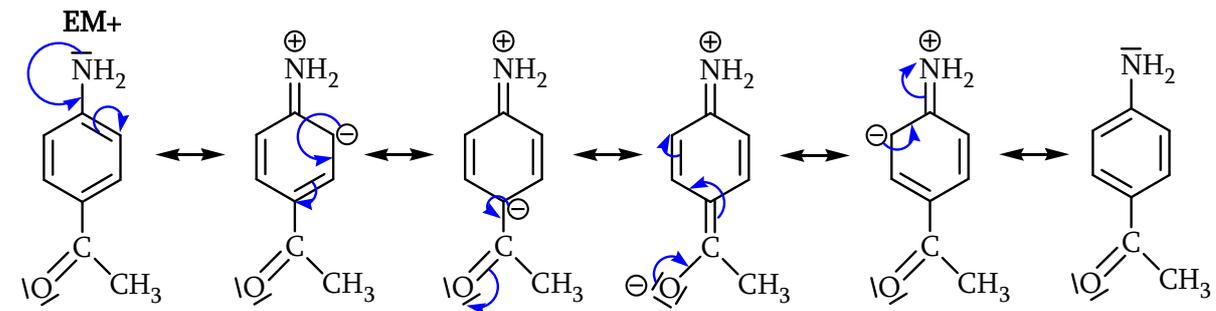


Conjugaison n $\sigma\pi$

- ◆ Pour penta-1,3-diène :



Conjugaison $\pi\sigma\pi$



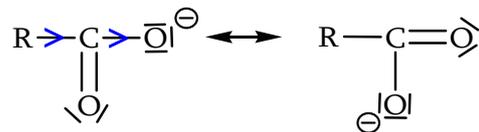
EM-

Conjugaison n $\sigma\pi$

Exercice III-06

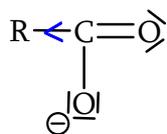
1) On constate que le passage de l'acide formique H-COOH à un acide carboxylique R-COOH se traduit par des variations de pKa différentes selon la nature de R.

a. EI⁺ :



La charge négative de la base conjuguée est plus grande, ce qui accroît sa basicité. L'acide est plus faible (pKa plus élevé).

b. EI :



Dans ce cas, c'est bien évidemment l'effet inverse, la base est plus faible et sont acide plus fort (le pKa diminue). La comparaison de la valeur des pKa des acides suivants :

H-COOH	pKa = 3,77	acide méthanoïque (formique)
CH ₃ -COOH	pKa = 4,76	acide éthanoïque (acétique)
CH ₃ -CH ₂ -COOH	pKa = 4,86	acide propanoïque
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	pKa = 4,90	acide butanoïque

Montre que les radicaux de méthyle, éthyle et propyle sont inducteurs donneurs puisque l'acidité diminue lorsque l'on passe de l'acide formique à l'acide butanoïque.

Les différentes valeurs de pKa permettent de classer les radicaux par effet inducteur décroissant :

Propyle > éthyle > méthyle

Le remplacement d'un proton de l'acide acétique par un substituant électroattracteur abaisse d'autant plus la valeur du pKa que cet effet est important :

H-CH ₂ -COOH	4,76
I-CH ₂ -COOH	3,12
Br-CH ₂ -COOH	2,87
⁺ NH ₃ -CH ₂ -COOH	2,87
Cl-CH ₂ -COOH	2,85
F-CH ₂ -COOH	2,66
NO ₂ -CH ₂ -COOH	1,68

Les effets inducteurs sont ici seuls à prendre en compte puisque l'on ne peut écrire de formes mésomères limites pour un groupement porté par un carbone sp³. D'après les valeurs des pKa, on peut classer ces divers radicaux par effet inductif décroissant :

NO₂ > F > Cl > NH₃⁺ = Br > I

2) L'effet électroattracteur des halogènes est lié directement à l'électronégativité (E_n) de l'atome. Les valeurs des pKa montrent bien que plus E_n est grande ($F > Cl > Br > I$), plus l'acidité est forte.

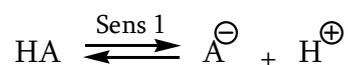
3) Le chlore a un effet inductif attracteur, donc l'acidité des composés diminue d'autant plus que l'halogène est éloigné de la fonction carboxylique :

$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$	4,90
$CH_3-CH_2-CHCl-COOH$	2,87
$CH_3-CHCl-CH_2-COOH$	4,06
$Cl-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$	4,82

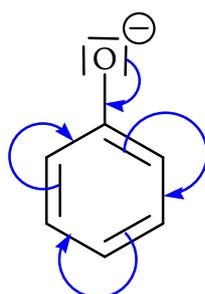
Des variations analogues pourraient être observées dans les cas d'un groupement donneur.

Exercice III-07

1) Un acide est d'autant plus fort que sa base conjuguée est stabilisée. L'équilibre acido-basique sera alors déplacé vers cette dernière (sens 1).



Le pKa = 10 peut être attribué au phénol dont la base conjuguée (l'ion phénolate) est fortement stabilisée par résonance.



Ion phénolate

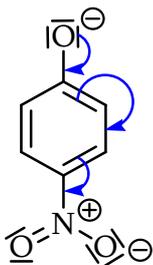
L'ion du cyclohexanol ne présente aucun phénomène analogue. C'est donc un acide beaucoup plus faible avec pKa = 16.

1) Deux effets sont à considérer pour ces phénols : la présence de groupements attracteurs sur le cycle et la distance de ceux-ci par rapport à la fonction alcool. Les

groupements attracteurs fragilisent la liaison O-H (en augmentant la polarité de la liaison) donc elle devient plus acide. Par conséquent, la valeur du pKa diminue.

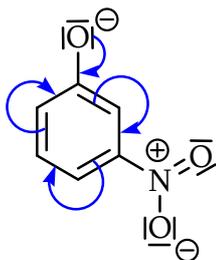
Le groupement NO₂ exerce un effet mésomère et inductif attracteur (-M, -I) très important. La proximité de cet effet augmente la polarité de la liaison O-H ce qui va renforcer l'acidité de ce composé par rapport au phénol (pKa = 10).

◆ Paranitrophénol :



Le groupement NO₂ participe à la délocalisation.

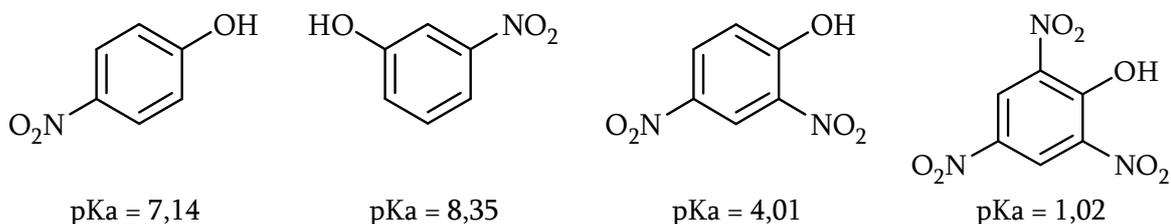
◆ Métanitrophénol :



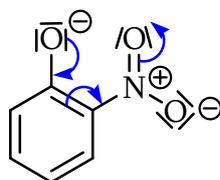
Le groupement NO₂ ne participe pas à la délocalisation.

Pour une espèce donnée, plus il est possible d'écrire un nombre important de formes de résonance, plus cette espèce est stabilisée. Le paranitrophénol donne plusieurs formes de résonance en comparant avec le métanitrophénol, donc il est beaucoup stabilisé.

En plus, la présence de 2 ou 3 groupements NO₂ renforcera l'effet d'acidité :



◆ Dans le cas de l'orthonitrophénol :



Le groupement NO₂ ne participe pas à la délocalisation comme dans l'isomère paranitrophénol, donc pK_a ≈ 7.

Exercice III-08

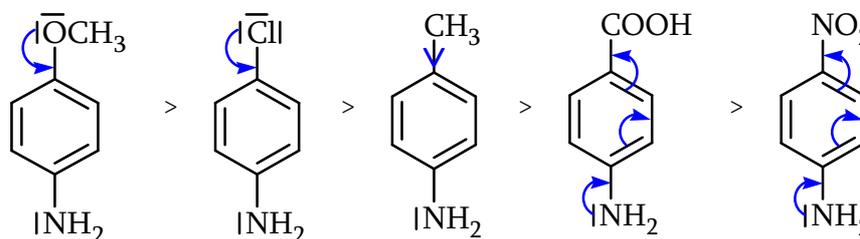
1) Pour les bases, les groupements électrodonneurs (+I) augmentent la basicité et les groupements électroattracteurs (-I) exercent un effet contraire sur celle-ci.

Dans l'aniline (C₆H₅-NH₂), le doublet libre de l'azote est conjugué avec les électrons π du cycle ; ce qui le rend moins réactif que ne le serait le doublet d'une amine non conjuguée comme CH₃NH₂. De plus, dans CH₃NH₂, l'effet inductif donneur (+I) exercé par CH₃ renforcera la disponibilité du doublet libre. Donc C₆H₅-NH₂ est moins basique que CH₃NH₂.



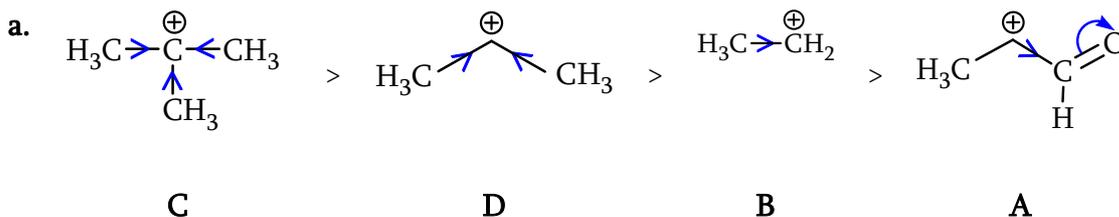
2)

X	OCH ₃	Cl	CH ₃	NO ₂	COOH
Effets électroniques	+M	+M, -I	+I	-M	-M



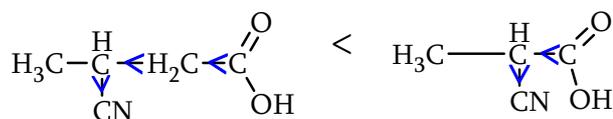
Exercice III-09

1) La stabilité d'un carbocation sera augmentée par effet électronique inductif donneur (+I) ou par mésomérie (+M). Un carbocation tertiaire est plus stable (hors mésomérie) qu'un secondaire et qu'un primaire.



Exercice III-10

- a. Le groupement (CN) a un effet inductif attracteur (-I)



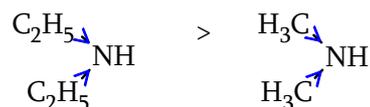
Le groupement (CN) est éloigné de la fonction carboxylique

- b. Les groupements (NO₂ et NH₂) ont un effet inductif attracteur (-I)



L'effet (-I) du groupement (NO₂) est plus important que l'effet (-I) du groupement (NH₂)

- c. Les groupements (C₂H₅ et CH₃) ont un effet inductif donneur (+I)



L'effet (+I) du groupement (C₂H₅) est plus important que l'effet (+I) du groupement (CH₃)

- d. Le chlore a un effet inductif attracteur (-I)



Les effets inductifs sont additifs

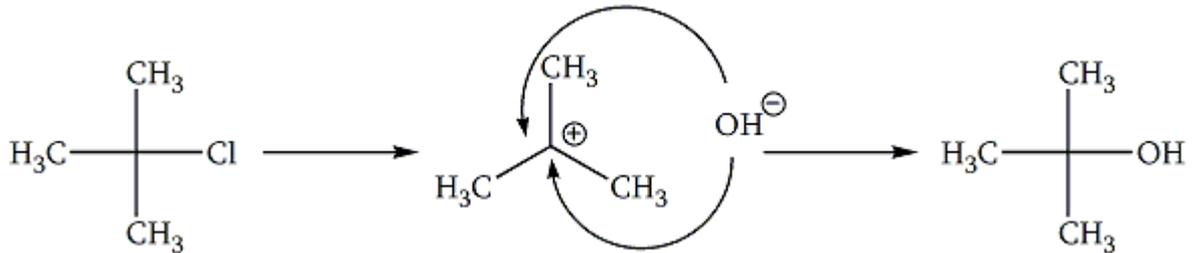
Corrigé IV-01

- 1) Réaction de substitution nucléophile
- 2) Réaction d'élimination
- 3) Réaction d'addition électrophile
- 4) Réaction d'élimination
- 5) Réaction d'addition électrophile

Corrigé IV-02

a. Il s'agit d'une réaction de substitution nucléophile. La réaction est du premier ordre donc c'est une substitution nucléophile monomoléculaire (SN1).

b. Le mécanisme réactionnel est :



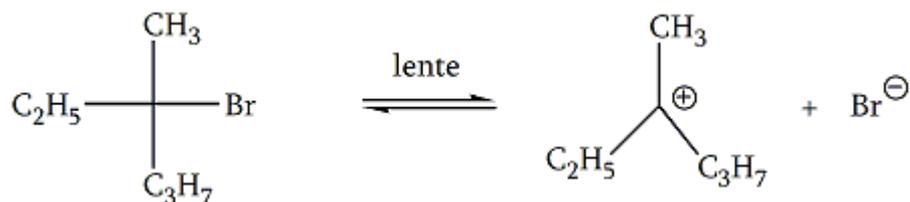
Corrigé IV-03

1) Le bilan global de la réaction montre que l'on a substitué le nucléophile Br⁻ par un autre nucléophile CH₃COO⁻.

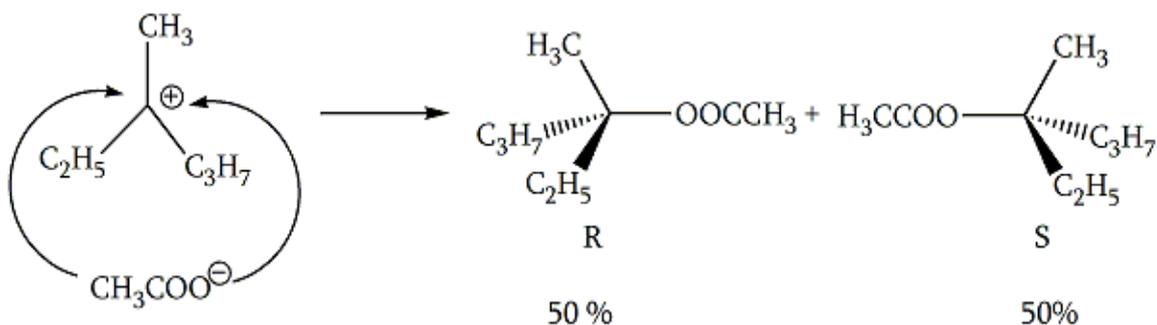
On a donc affaire à une réaction de substitution nucléophile SN. La réaction ne dépend que de la concentration en dérivé bromé, puisqu'elle est indépendante de celle du nucléophile CH₃COO⁻.

Cette vitesse est donc de la forme : $v = k.[C_7H_{15}Br]$, d'où la SN est d'ordre 1 (SN1).

La première étape est la formation du carbocation par coupure hétérolytique de la liaison C-Br. Cette réaction est équilibrée :



La seconde étape est l'attaque du carbocation formé par l'entité nucléophile.



Il est important de noter que le carbocation est plan hybridé sp² et que le nucléophile peut attaquer de part et d'autre de ce plan avec une probabilité égale, conduisant ainsi

au mélange racémique de deux énantiomères dans le cas où le composé de départ est optiquement actif.

2) En partant d'un seul énantiomère, donc déviant le plan de polarisation de la lumière, la formation du carbocation implique la disparition du pouvoir rotatoire. Celui-ci reste nul puisque le mélange d'acétate obtenu est racémique donc inactif par compensation.

La vitesse de la réaction étant indépendante de la concentration du nucléophile CH_3COO^- l'étape lente du mécanisme est donc la formation du carbocation : c'est en effet la seule étape où n'interviennent pas les ions acétate.

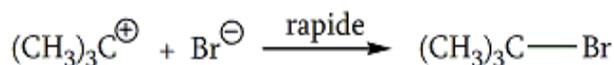
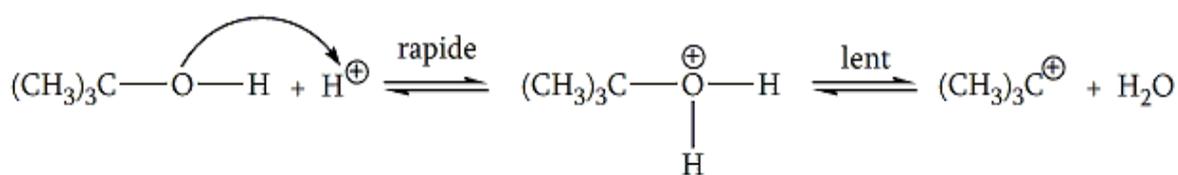
3) Un solvant ionisant favorise la rupture hétérolytique de la liaison C-Br d'où la formation du carbocation. Il augmente donc la vitesse de la réaction.

Remarque : une réaction $\text{S}_{\text{N}}1$ n'est pas sensible à l'encombrement stérique puisque la formation du carbocation, étape cinétiquement limitante, s'accompagne d'une décompression stérique, le carbone passant d'un état d'hybridation sp^3 tétraédrique à un état sp^2 plan.

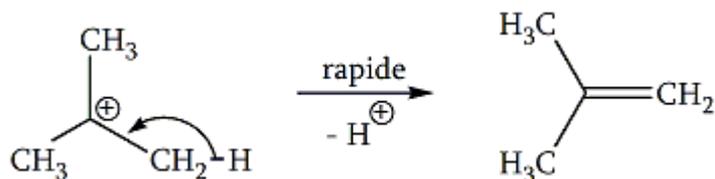
Corrigé IV-04

1) L'équation de vitesse de cette réaction ne dépend que de la concentration de l'alcool de départ : c'est une substitution nucléophile de type $\text{S}_{\text{N}}1$ monomoléculaire.

Il y a tout d'abord protonation de l'alcool puis l'étape suivante qui est la plus lente donc cinétiquement déterminante consiste en la formation d'un carbocation qui réagit ensuite rapidement avec les ions Br^- pour donner le dérivé halogéné attendu, selon les réactions :



2) Dans les mêmes conditions acides, le carbocation formé $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ peut, avant d'être attaqué par le nucléophile Br^- , évoluer par expulsion d'un proton en alpha. On obtient alors, à partir de l'alcool, un alcène selon une réaction d'élimination de type $\text{E}1$.

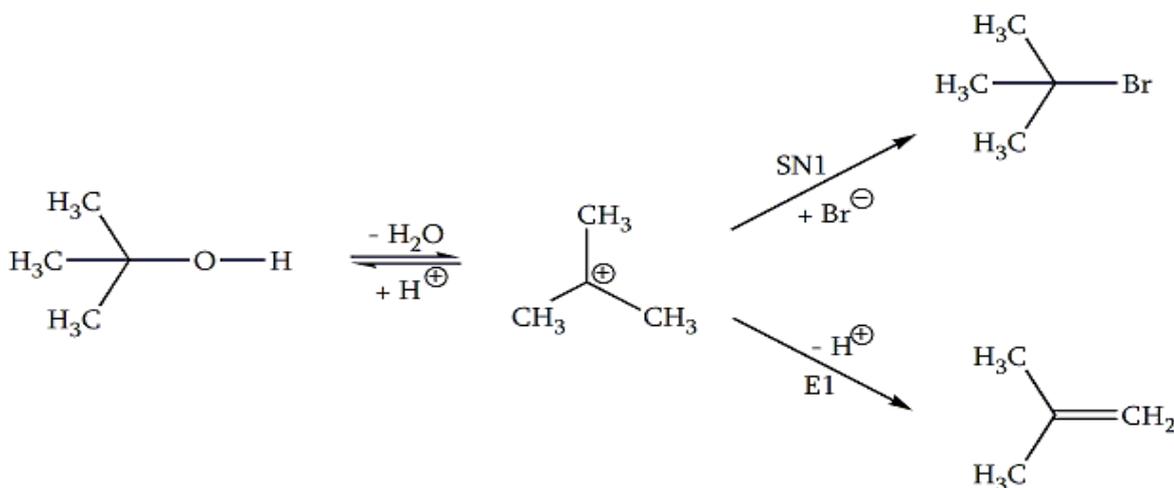


Cette élimination a également pour expression de vitesse

$$v = k.[(\text{CH}_3)_3\text{C-OH}]$$

En effet, c'est toujours la formation du carbocation qui est l'étape déterminante dans la réaction d'élimination E1.

Remarque : le carbocation étant l'intermédiaire commun aux deux réactions d'élimination et de substitution, on observe en général une concurrence entre les deux voies réactionnelles.

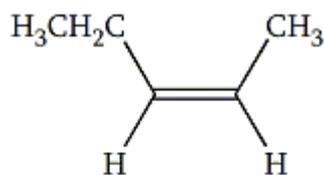


Des modifications de conditions expérimentales (température, nature du solvant, nature du nucléophile) permettent d'orienter la réaction plutôt vers l'élimination ou vers la substitution.

Par exemple une base forte (OH^-) favorise l'élimination au détriment de la substitution.

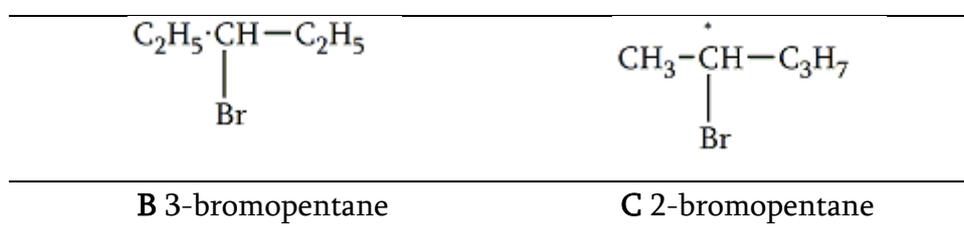
Corrigé IV-05

Le pent-2-ène A est de configuration *Z*, ce qui signifie que les deux groupements prioritaires, méthyle et éthyle sont du même côté de la double liaison éthylénique.



A (Z)-pent-2-ène

L'addition de l'acide bromhydrique, en l'absence d'initiateur de radicaux, est une réaction ionique électrophile. Celle-ci peut conduire à deux produits d'addition B et C car la polarisation de la double liaison est peu marquée. Seul le 2-bromopentane comporte un atome de carbone asymétrique, il s'agit donc de C et B est le 3-bromopentane.

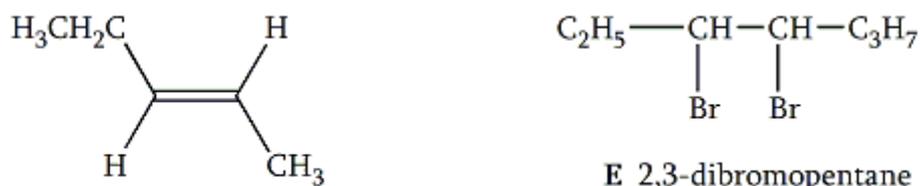


En présence de potasse concentrée, un dérivé halogéné donne naissance, selon un mécanisme de type E2, à un éthylénique.

B ne peut conduire qu'au pent-2-ène qui sera obtenu majoritairement sous forme E. (Elimination en anti).

L'addition du brome (dibrome) sur un éthylénique se fait par un mécanisme d'addition électrophile de type anti passant par un ion ponté bromonium.

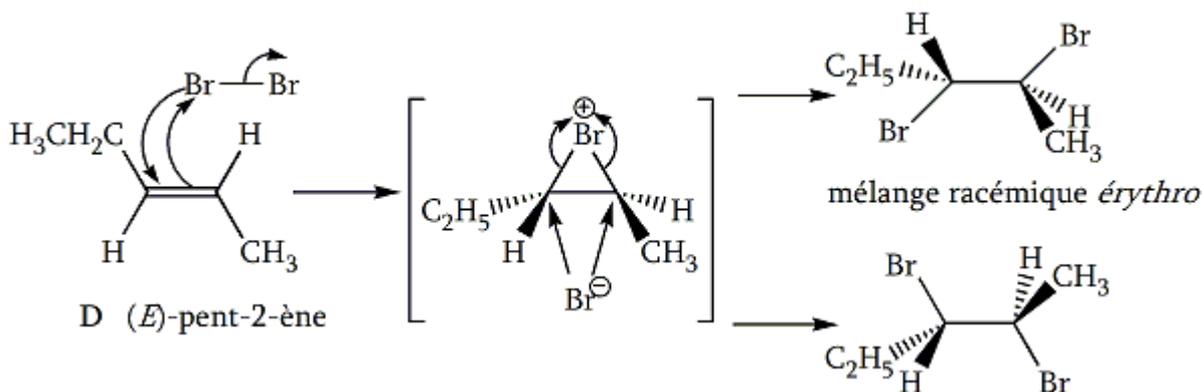
Elle conduit à partir de D au 2,3-dibromopentane E.



D (E)-pent-2-ène

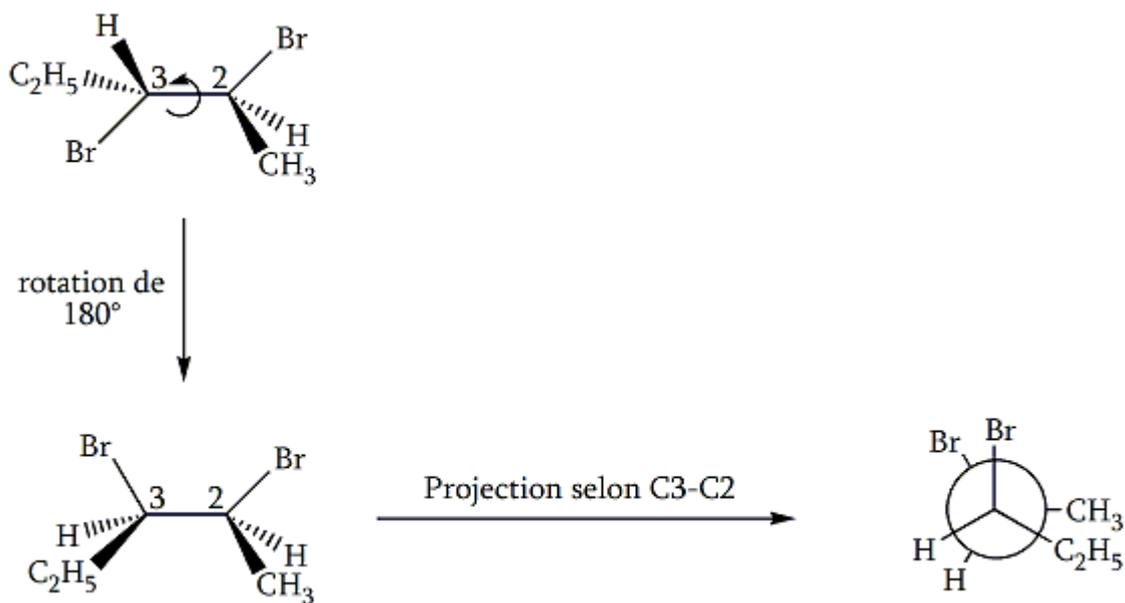
E 2,3-dibromopentane

D est obtenu sous forme d'un mélange racémique *érythro* comme l'explique le mécanisme décrit ci-dessous :

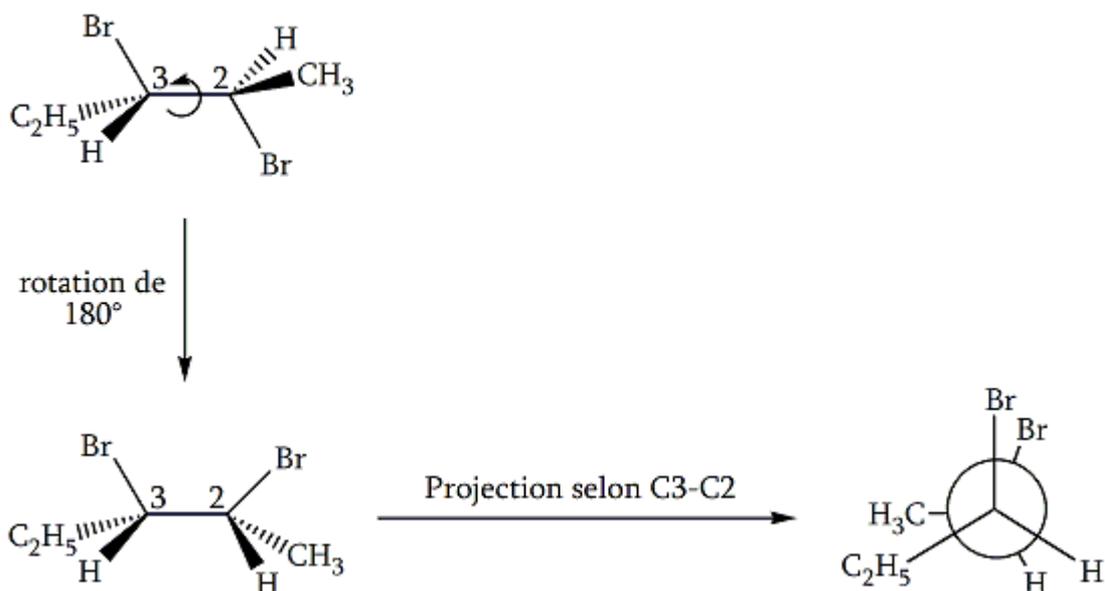


Représentation des deux énantiomères de *E* selon la convention de Newman en conformation éclipsée.

Les deux énantiomères correspondant à *E* sont représentés ci-dessus en différenciation de liaison et en conformation décalée. Deux transformations doivent donc être effectuées. Il faut faire tourner l'un des carbones asymétriques d'un angle de 180° autour de la liaison C2-C3 pour obtenir la conformation éclipsée. La projection de Newman est ensuite obtenue en projetant le carbone 2 sur le carbone 3 selon l'axe de la liaison C2-C3 (ou le carbone 3 sur le carbone 2 selon l'axe de la liaison C3-C2), soit :

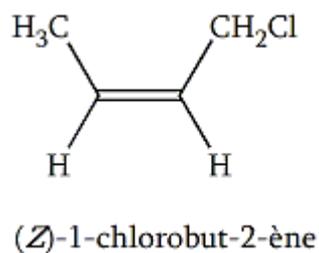


Les mêmes transformations appliquées au deuxième énantiomère aboutissent à la deuxième représentation ci-dessous.



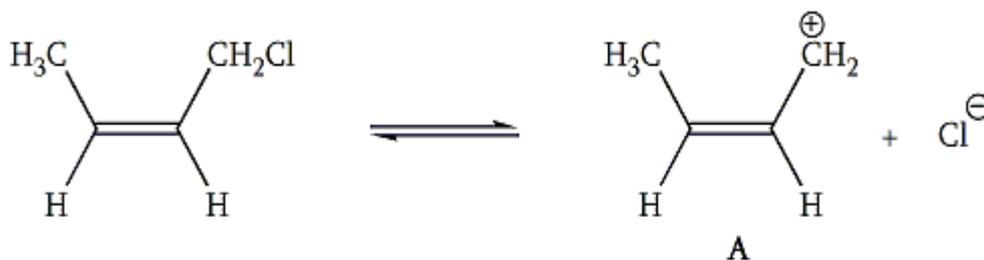
Corrigé IV-06

1) Le (*Z*)-1-chlorobut-2-ène s'écrit :

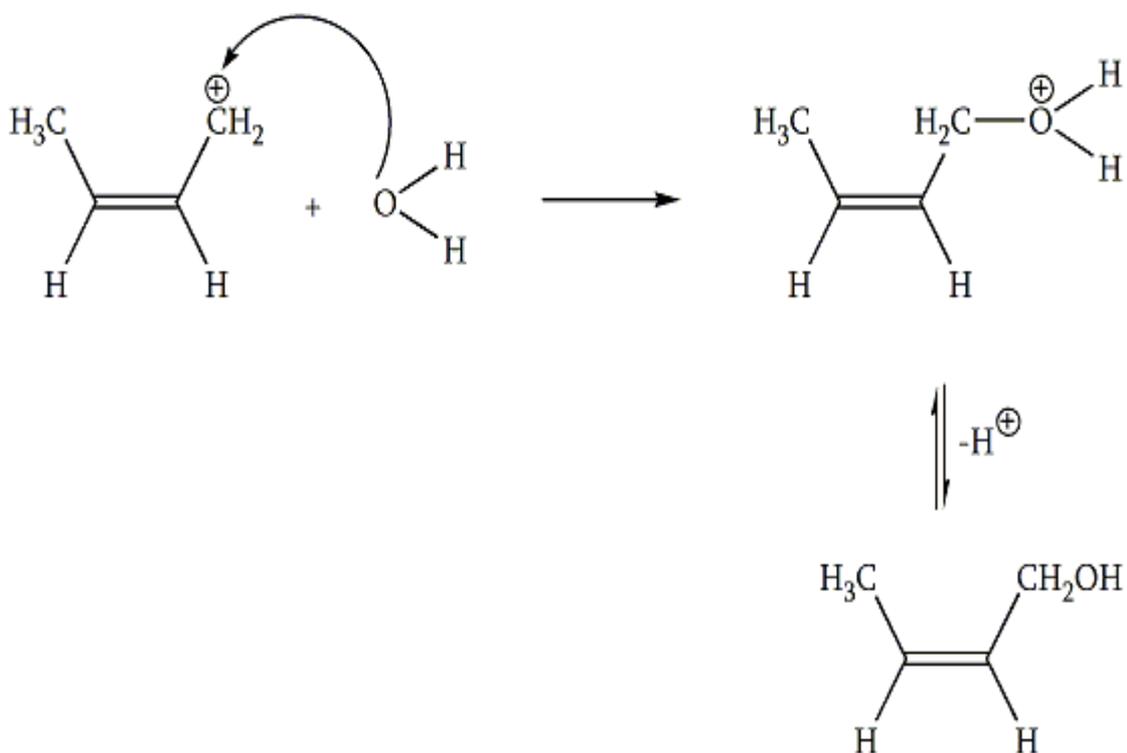


Les deux groupements prioritaires (soulignés) selon les règles séquentielles sont du même côté de la double liaison.

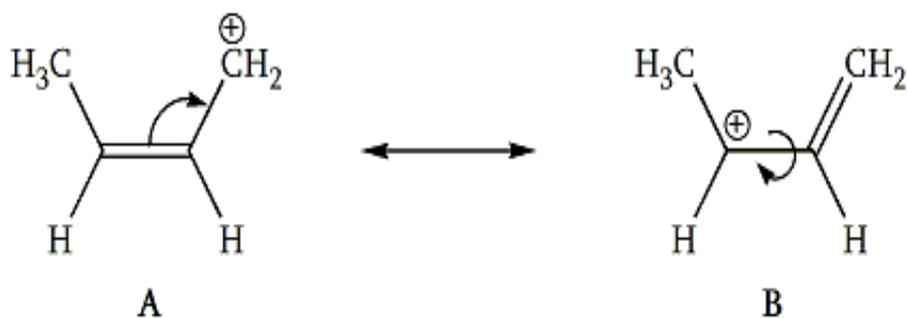
2) La substitution nucléophile d'ordre 1 conduit dans une première étape à un carbocation plan.



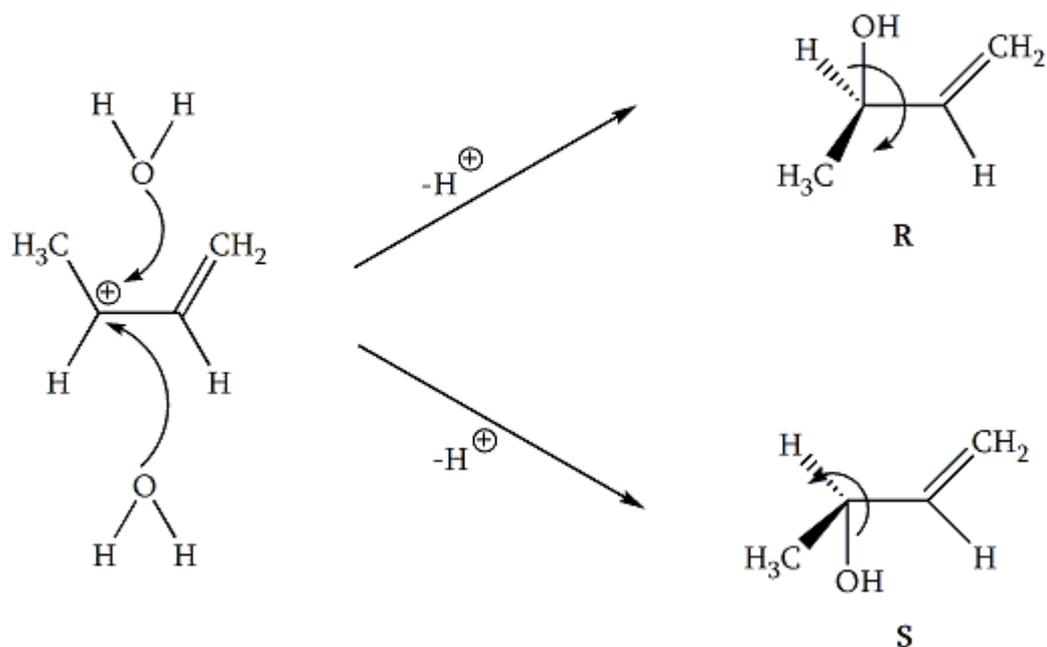
L'attaque du nucléophile H₂O conduira à l'alcool correspondant : le (*Z*)-but-2-én-1-ol.



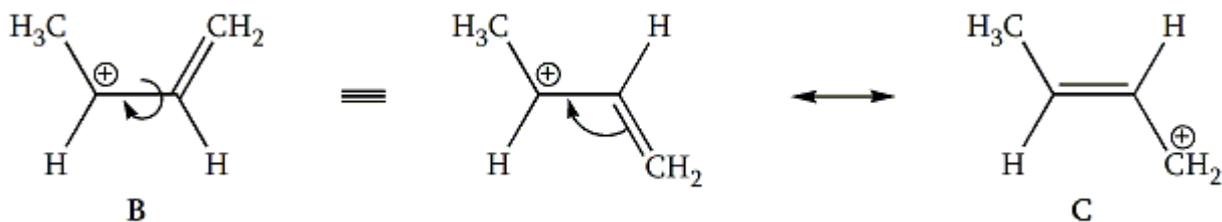
Le carbocation A peut également s'écrire sous une forme mésomère limite B par migration de la double liaison.



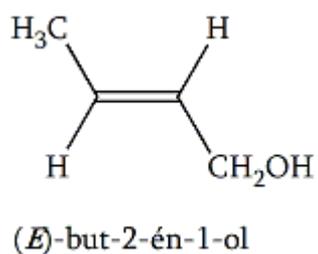
L'attaque de la molécule d'eau de part et d'autre du plan du carbocation de B conduira à un mélange racémique des deux énantiomères de l'alcool $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH=CH}_2$ (but-1-én-3-ol) représenté ci-dessous.



Enfin, la libre rotation autour de la liaison C⁺-C dans la forme mésomère B permet le passage à une troisième forme mésomère C, isomère de A mais de configuration *E*.

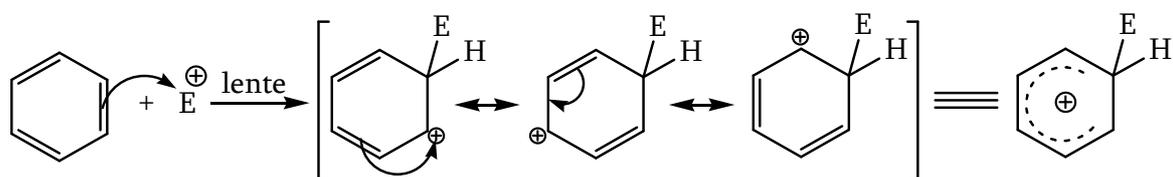


L'attaque de C par H₂O conduira ainsi à un quatrième alcool, le (*E*)-but-2-én-1-ol.

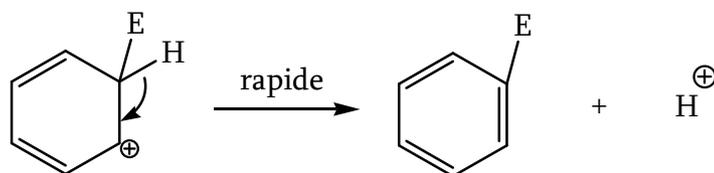


Corrigé IV-07

La substitution électrophile est une réaction entre un électrophile (E⁽⁺⁾) et un composé riche en électron π, comme les composés aromatiques (exemple : le benzène).

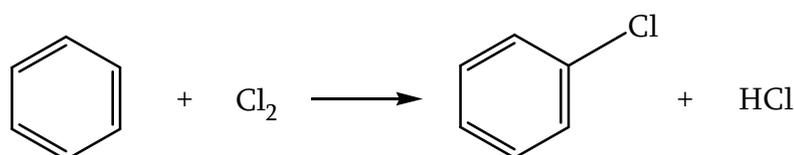


L'étape lente de la réaction conduit à la formation d'un complexe σ ou ion arénium, par attaque d'une paire d'électrons sur l'électrophile pour conduire à un carbocation "résonant". Notons que cet état de transition a perdu une partie de l'énergie due à la délocalisation des électrons. L'étape suivante consiste en l'expulsion d'un proton pour réaromatiser le cycle, ce qui confère une grande stabilité à la molécule.



1) Chloration

La formation de chlorobenzène s'accompagne d'un dégagement de gaz chlorhydrique comme le montre le bilan global suivant :



La réaction est généralement catalysée par le fer, le chlorure ferrique (FeCl_3) ou divers autres acides de Lewis tel que le chlorure d'aluminium (AlCl_3). L'intervention du catalyseur permet de former facilement l'électrophile $\text{Cl}^{(+)}$ selon :



La formation d'acide chlorhydrique s'effectue par réaction entre le complexe $[\text{FeCl}_4]^{-}$ et le proton éliminé lors de l'étape rapide.

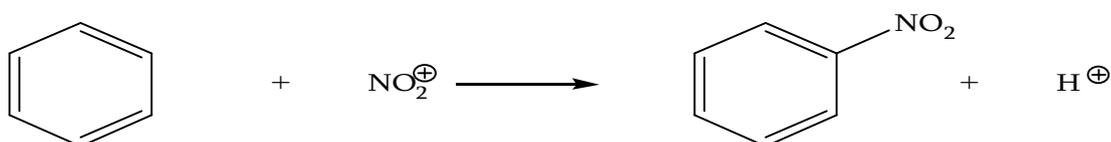


2) Nitration

Dans ce cas, l'entité électrophile est l'ion nitronium $\text{NO}_2^{(+)}$, formé à partir du mélange sulfonique selon la réaction :

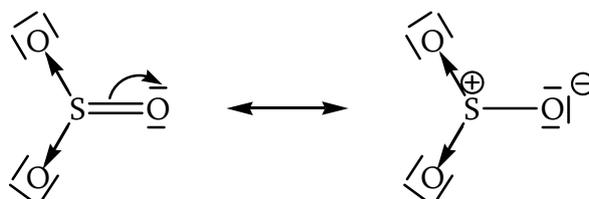


La réaction globale conduit au nitrobenzène

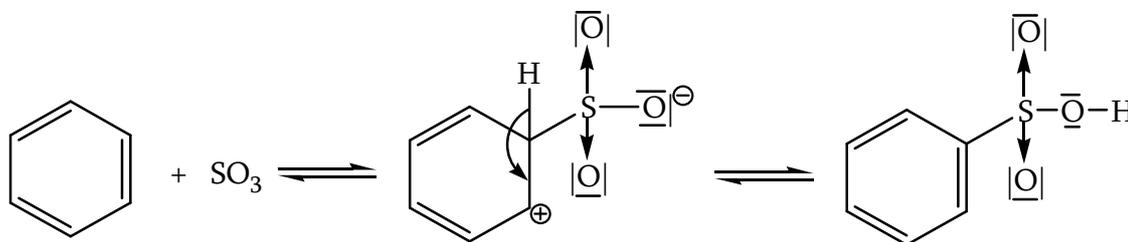


3) Sulfonation

La sulfonation est une réaction de substitution électrophile équilibrée par opposition aux autres réactions étudiées. Les réactifs utilisés sont généralement l'acide sulfurique fumant ou l'anhydride sulfurique (SO_3). L'agent électrophile est SO_3 comme le montre sa représentation de Lewis.

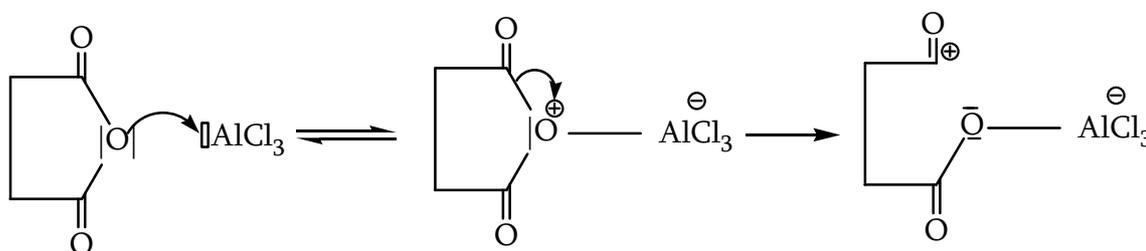


Dans ce cas particulier le mécanisme s'écrit :

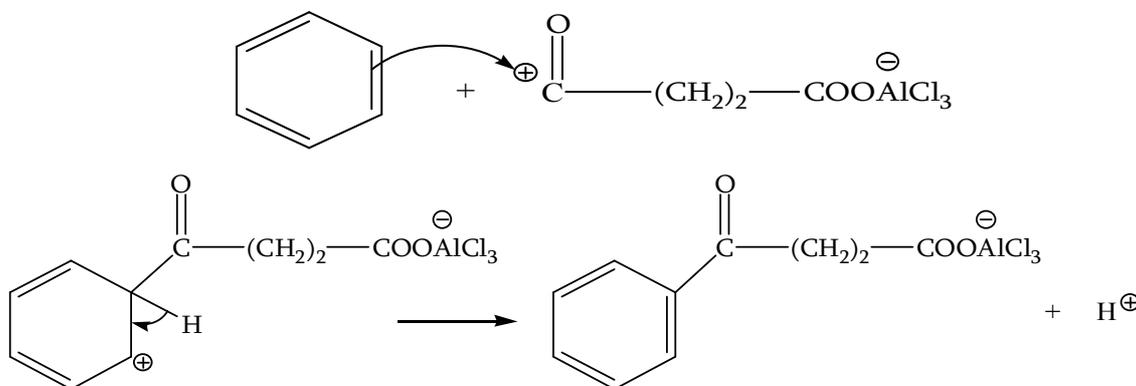


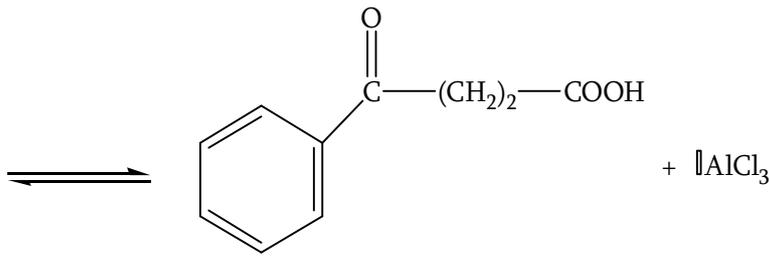
4- Friedel et Crafts : Acylation par anhydride succinique

L'utilisation de AlCl_3 permet la formation de l'ion acylium $\text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O}$



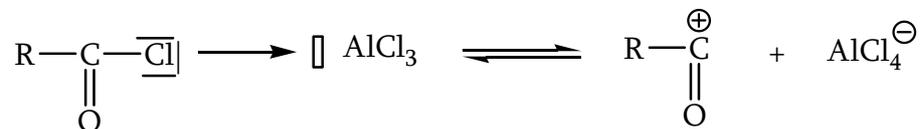
Celui-ci conduit à la formation d'un γ -cétoacide.



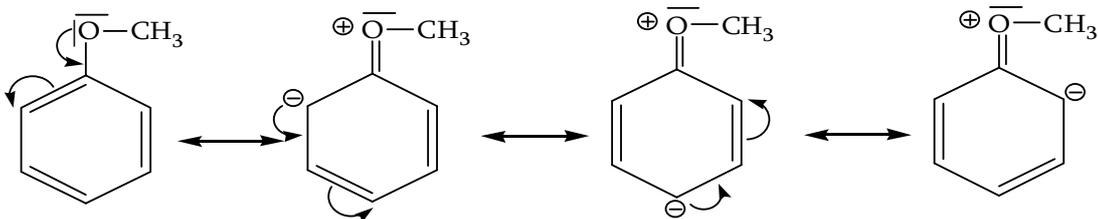


Corrigé IV-08

La réaction se fait en présence d'un acide de Lewis, AlCl_3 , catalyseur permettant d'introduire la coupure de la liaison C-Cl du chlorure d'acide, conduisant à la formation d'un ion acylium $\text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O}$ selon

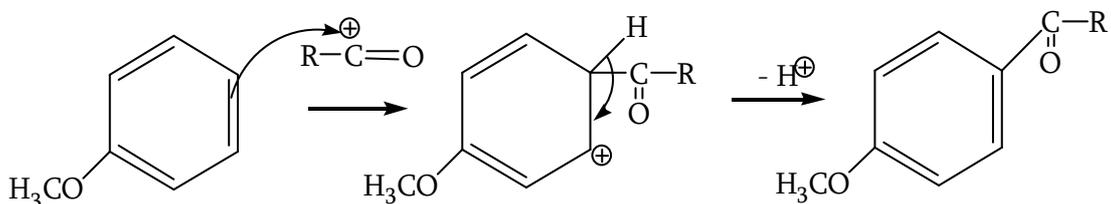


Le groupe méthoxy $-\text{OCH}_3$ étant mésomère donneur, il crée des densités de charges négatives en ortho et para du sommet qui le porte.

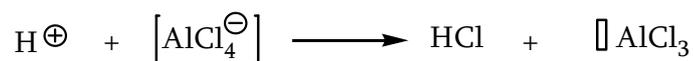


L'acylation (fixation du groupement $\text{R}-\text{C}=\text{O}$) sera donc prépondérante en position para, en raison de l'encombrement stérique qui défavorise les positions ortho.

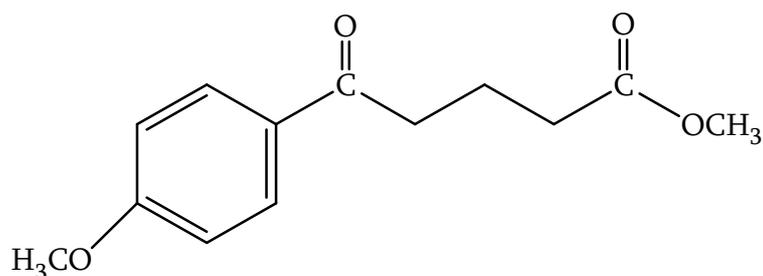
Le mécanisme réactionnel est donc :



Puis

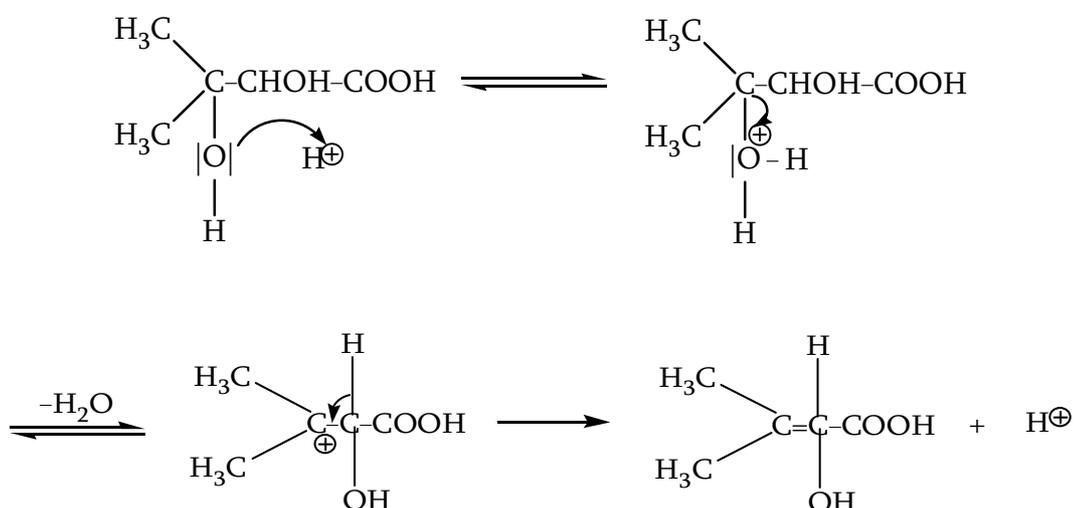


Le produit obtenu sera donc, dans l'exemple étudié :

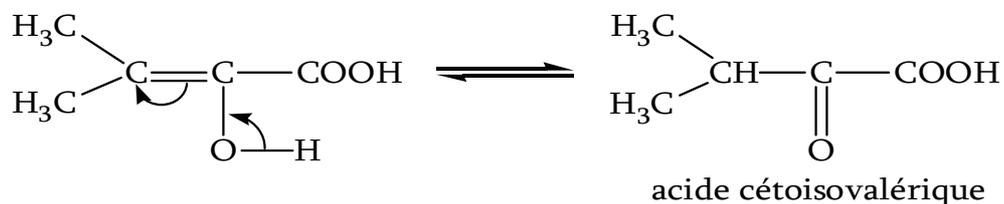


Corrigé IV-09

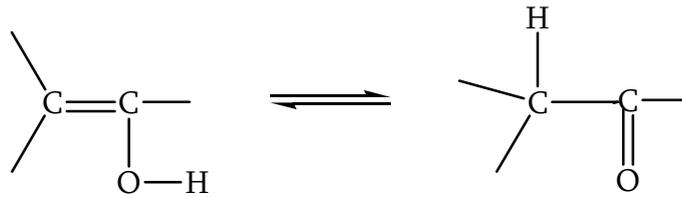
Le mécanisme de la déshydratation débute par la protonation de la fonction alcool tertiaire, pour conduire à un carbocation tertiaire stable :



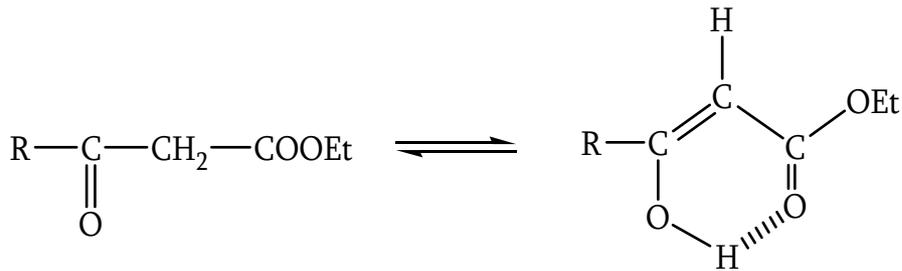
Cette réaction d'élimination, de type E_1 , est catalysée par les protons. L'éthylénique obtenu, en bon accord avec la règle de Zaitsev, n'est en fait que la forme tautomère de la fonction cétone, comme le montre l'équilibre suivant :



La tautomérie est une prototropie (déplacement de proton) d'un atome de carbone à un autre atome, généralement un hétéroatome (O, N). Dans le cas particulier de la tautomérie céto-énolique,

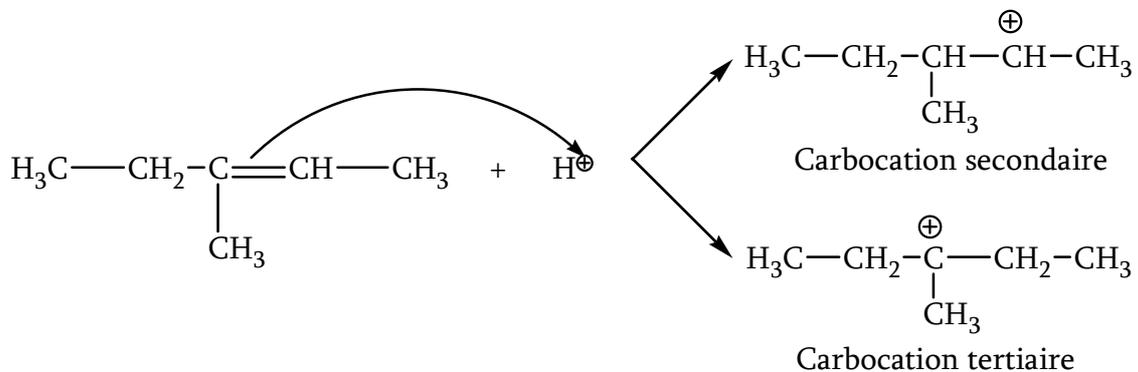


L'équilibre est généralement déplacé vers la forme cétonique, à l'exception des molécules où la forme énolique peut être stabilisée par conjugaison et formation de liaison hydrogène (par exemple les β -cétoesters).

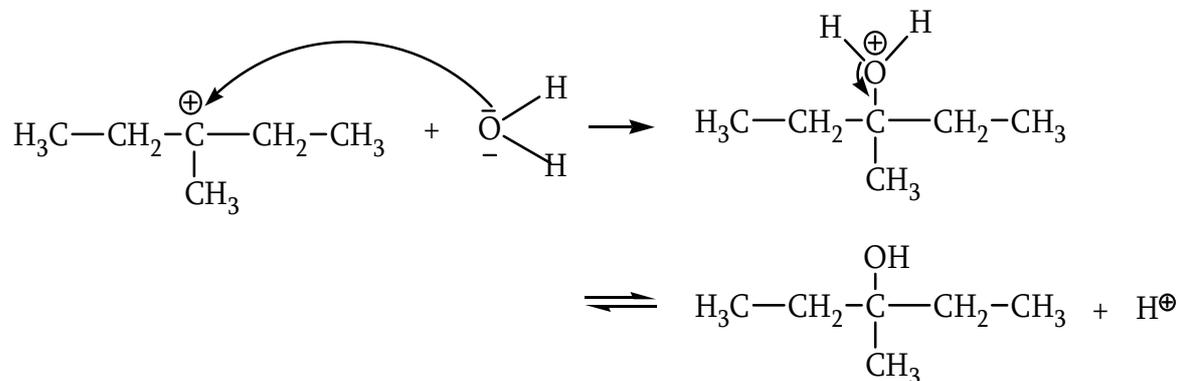


Corrigé IV-10

1) le mécanisme d'hydratation d'une oléfine en milieu acide débute par la protonation de la liaison π qui pourrait théoriquement conduire à deux carbocations :



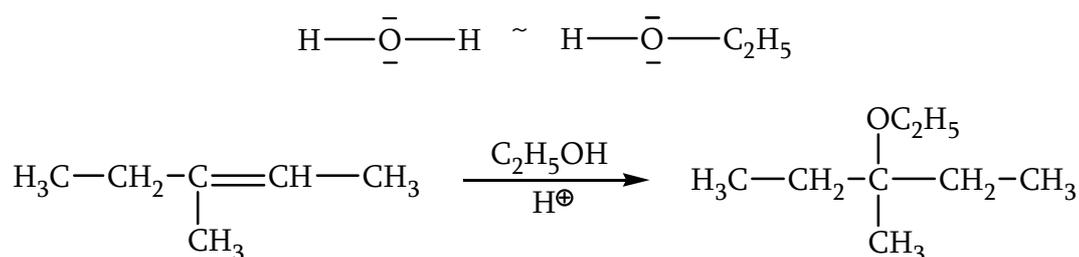
Le carbocation tertiaire, plus stable, se forme préférentiellement. Ainsi l'attaque du nucléophile (H_2O) permet d'obtenir l'alcool tertiaire suivant :



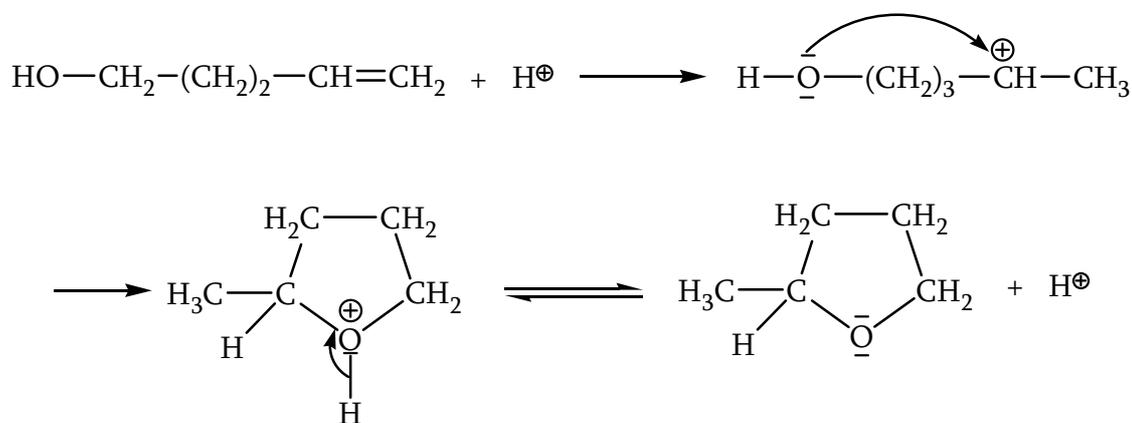
Remarque :

- Cette réaction d'hydratation des oléfines est catalysée par les ions $H^{(+)}$ puisque le proton introduit dans la première étape est libéré dans la dernière.
- On constate que cette addition obéit bien à la règle empirique de Markovnikov puisque le proton se fixe sur le carbone le moins substitué.

2) La réaction avec un alcool est du même type puisque l'éthanol réagit, tout comme l'eau, par le doublet p de l'oxygène. Elle conduit à la formation d'un éther-oxyde.



3) De la même façon, dans le cas du pent-4-én-1-ol on peut envisager une réaction intramoléculaire d'attaque du doublet de l'oxygène de l'alcool sur la double liaison protonée conduisant au 2-méthyltetrahydrofurane.

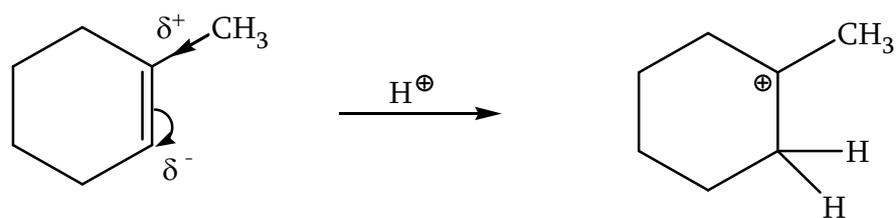


Corrigé IV-11

Lors d'une addition sur un composé éthylénique, c'est toujours l'entité électrophile qui se fixe la première. Il y a ensuite attaque de l'entité nucléophile.

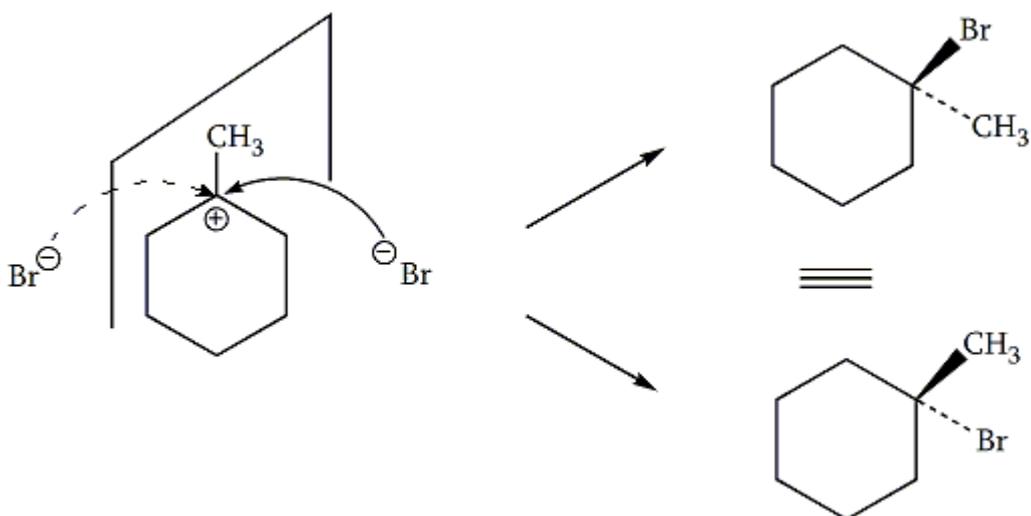
1) Addition de l'acide bromhydrique HBr

Il y a tout d'abord attaque de la double liaison sur le proton avec formation du carbocation le plus stable, c'est-à-dire le plus substitué. L'orientation de l'addition peut également être déterminée grâce aux effets électroniques des différents substituants qui polarisent la double liaison.



Ce carbocation est ensuite attaqué par l'entité nucléophile Br^- avec une équiprobabilité de part et d'autre du plan au niveau du carbone C^+ .

Toutefois, l'absence de carbone asymétrique et l'existence d'un plan de symétrie de 1-bromo-1-méthylcyclohexane obtenu font que la réaction conduit à un composé unique, les deux représentations dessinées ci-dessous étant en fait identiques.

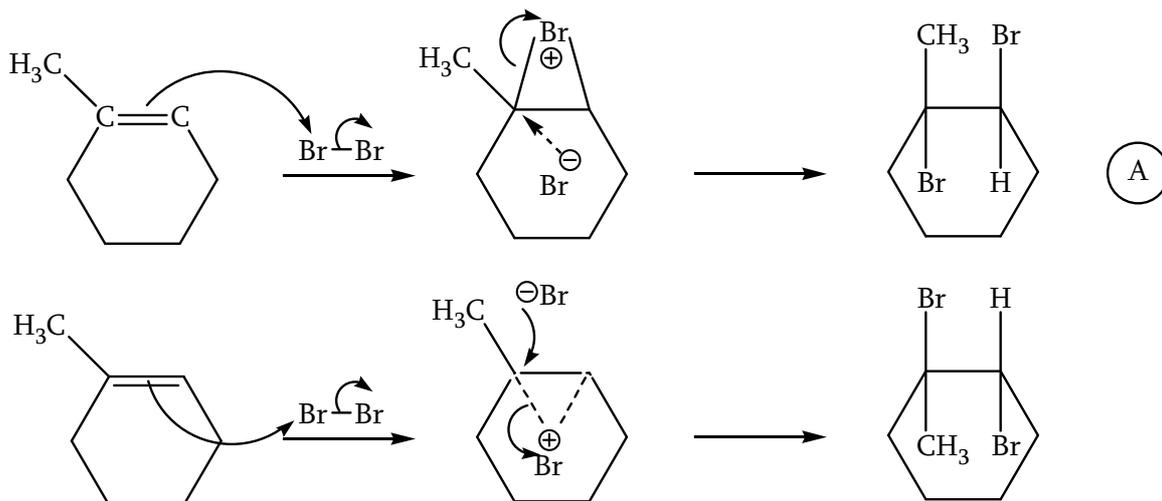


Le produit obtenu est donc un corps pur qui possède en particulier un point d'ébullition bien défini.

2) Addition de brome Br_2 .

Cette addition est stéréospécifique : c'est une trans- (ou anti-) addition.

L'entité électrophile se fixe tout d'abord en pont sur la double liaison, ce pont, appelé ion bromonium, pouvant se former au-dessus ou au-dessous du plan de l'éthylénique comme le montre le schéma suivant :



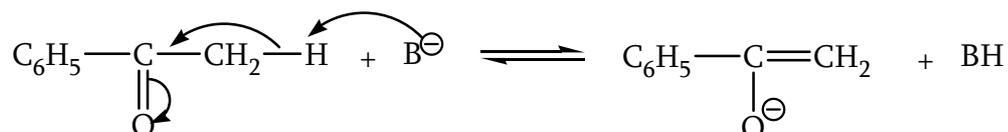
La seconde étape est l'attaque de l'ion Br^- (nucléophile) du côté opposé à l'ion ponté pour des raisons d'encombrement stérique.

On obtient alors un mélange racémique de deux énantiomères (la configuration absolue est inversée sur les deux C^*). Le produit obtenu, mélange de deux énantiomères threo est dédoublable mais ne possède pas d'activité optique par compensation.

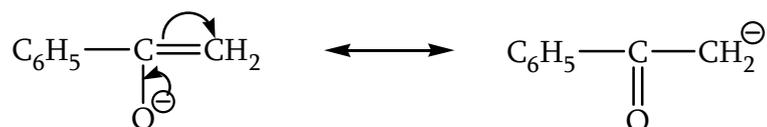
De plus, des énantiomères ayant des propriétés chimiques et physiques identiques (excepté les propriétés optiques bien entendu), le mélange distille à une température bien définie.

Corrigé IV-12

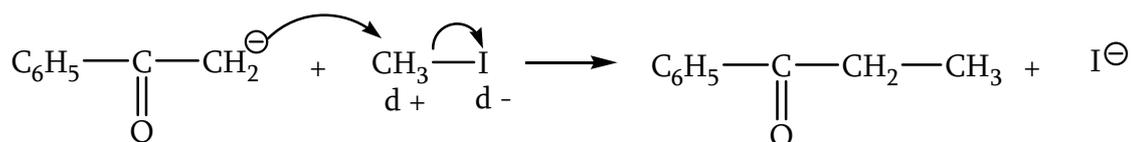
1) La monoalkylation de l'acétophénone débute donc par la formation de l'énolate :



Le carbanion, forme mésomère de cet ion énolate, montre qu'il est possible de réaliser facilement une substitution nucléophile car la densité électronique est accrue sur le carbone en α :



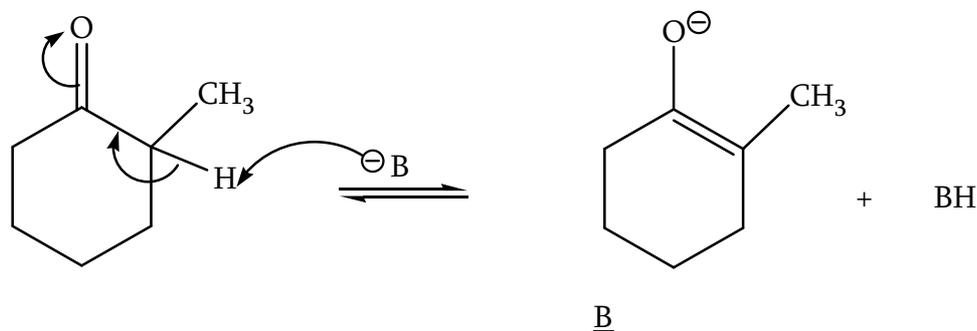
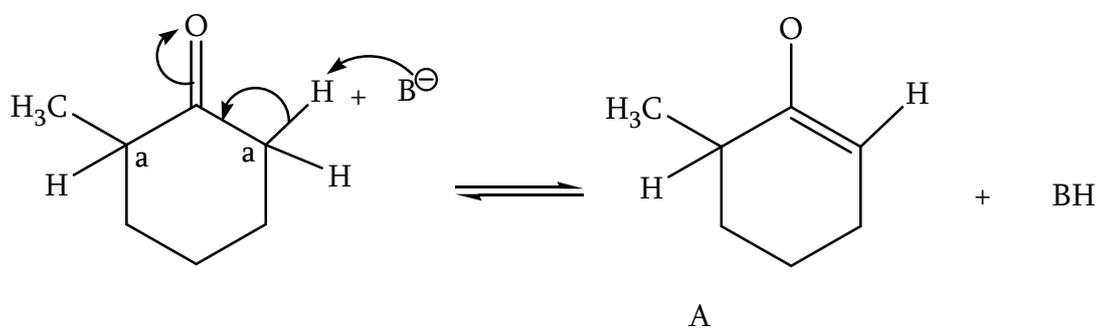
La seconde étape, rapide, est la substitution de l'iode :



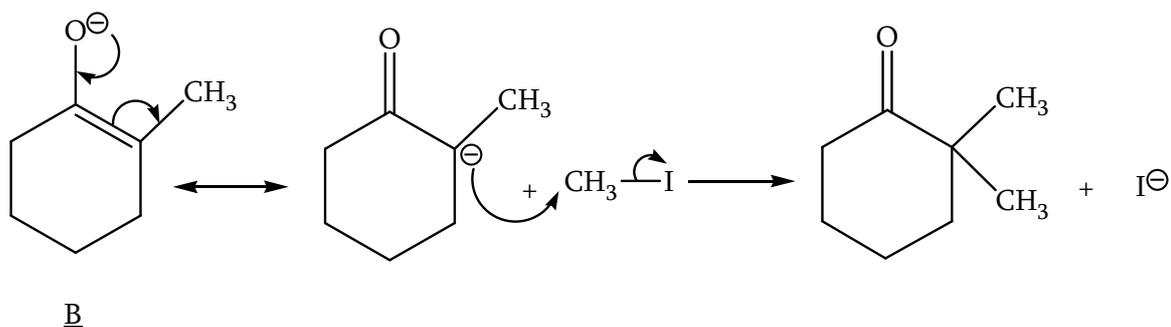
Le bilan global de la réaction s'écrit donc :



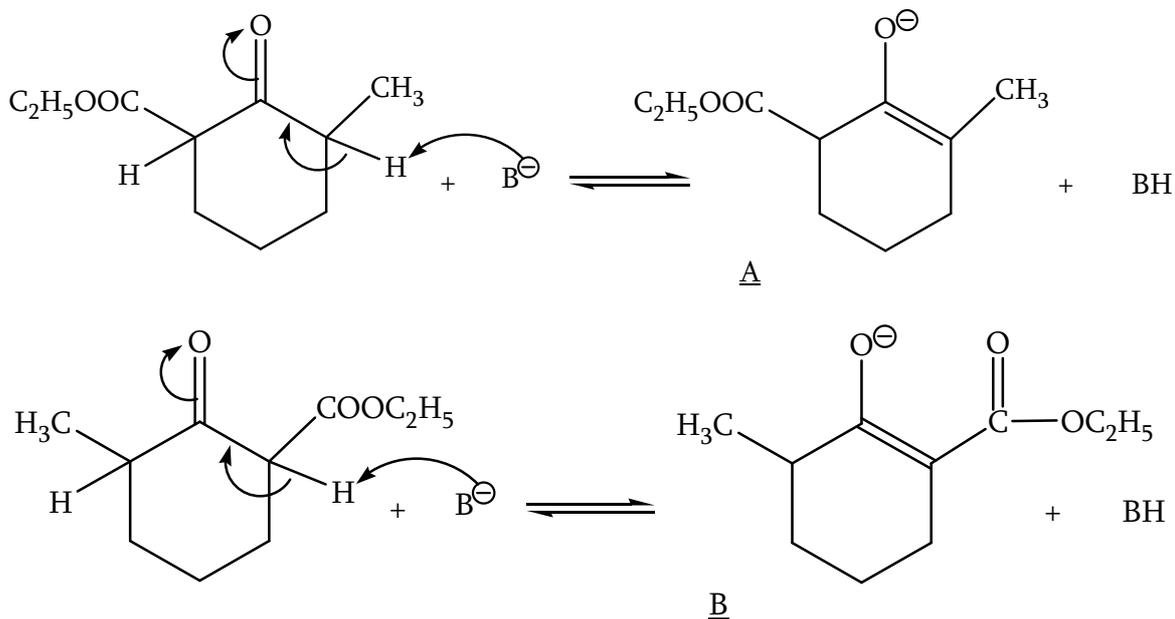
2) L'alkylation de la 2-méthylcyclohexanone débute également par une réaction d'énolisation. Cette dernière peut se produire en α et α' puisque cette molécule possède des protons de chaque côté du $>\text{C}=\text{O}$.



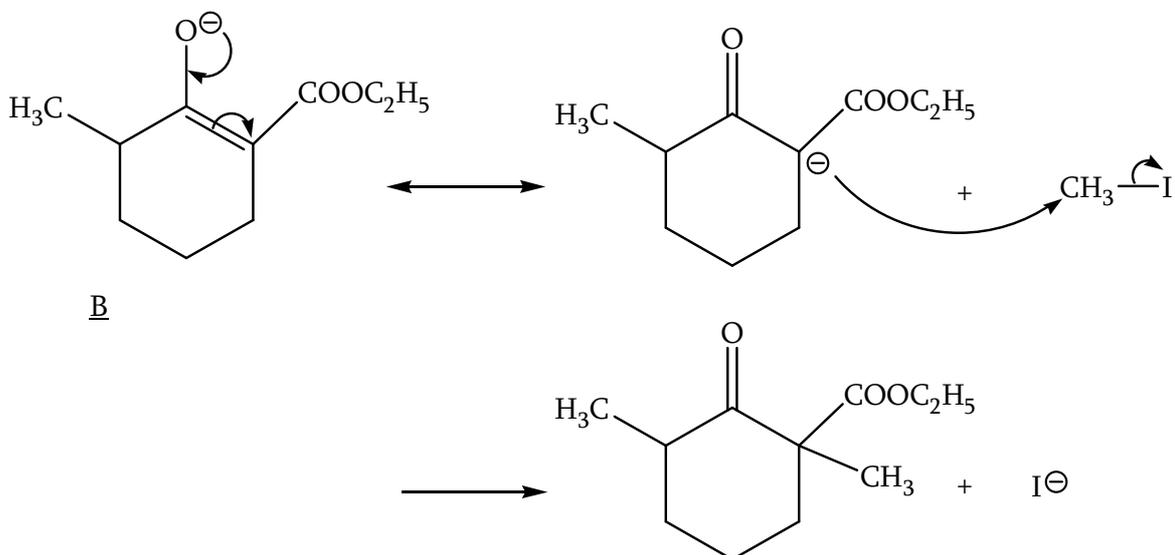
L'énolate B, le plus substitué donc le plus stable, se forme préférentiellement. Ce raisonnement explique que l'alkylation de l'énolate B conduit essentiellement à la 2,2-diméthylcyclohexanone :



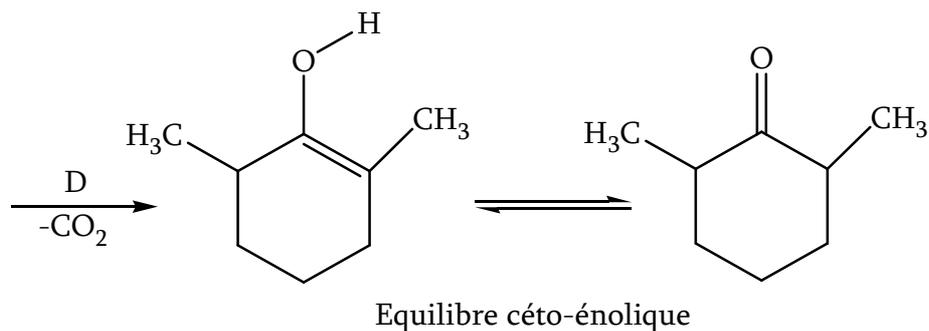
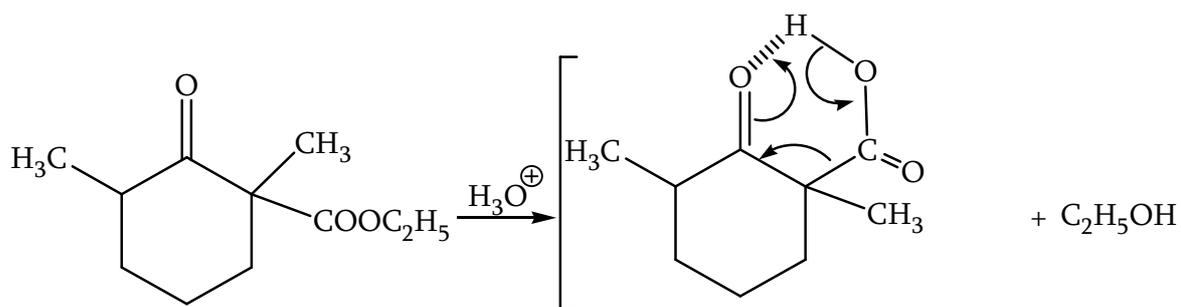
3) L'énolisation de la 2-carbéthoxy-6-méthylcyclohexanone peut également se réaliser en α et α' :



L'énolate B dans lequel la double liaison est conjuguée avec la fonction ester est plus stable que l'énolate A. La deuxième étape de la réaction introduit un groupement méthyle sur le carbone porteur de la fonction ester :

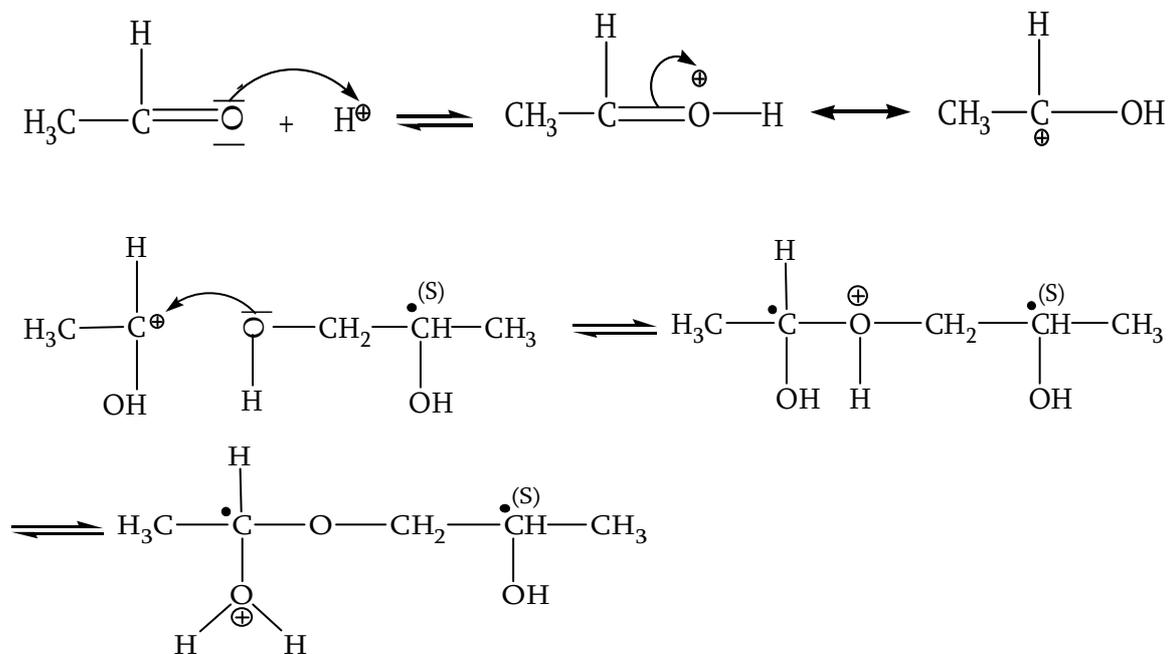


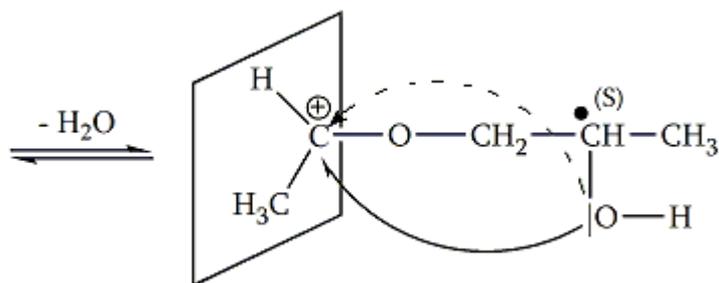
La troisième étape est une réaction d'hydrolyse de la fonction ester. Les β -cétoacides sont peu stables, ils perdent facilement une molécule de gaz carbonique (décarboxylation) par chauffage :



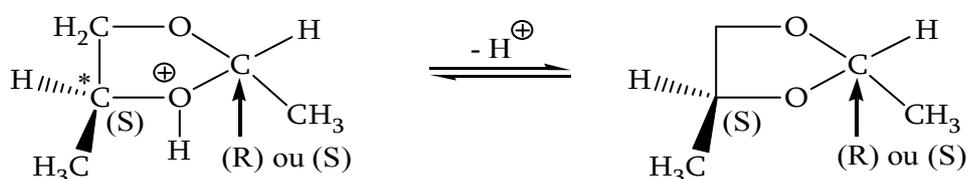
Corrigé IV-13

La réaction d'acétalisation débute par la protonation de la fonction carbonyle puis se poursuit par l'attaque nucléophile de l'une des fonctions alcool du diol sur l'éthanal. L'attaque de l'autre fonction permet enfin de créer le cycle acétalique.

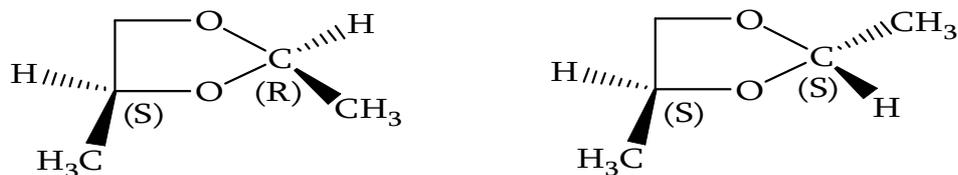




A ce stade, l'attaque du doublet de l'oxygène pouvant avoir lieu de chaque côté du plan avec la même probabilité, il y a création d'un nouveau carbone asymétrique sous ses deux configurations 50% R et 50% S.



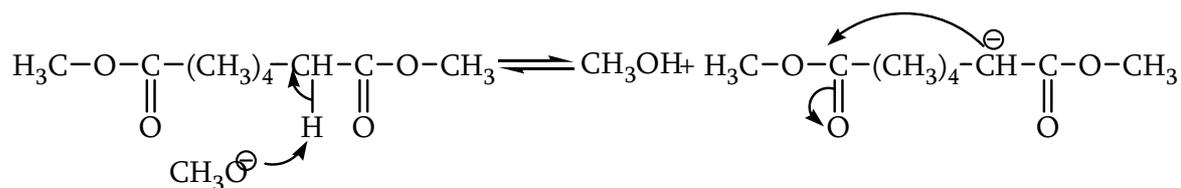
Le produit obtenu est donc un mélange équimolaire des deux acétals cycliques SR et SS, diastéréoisomères, représentés ci-dessous :

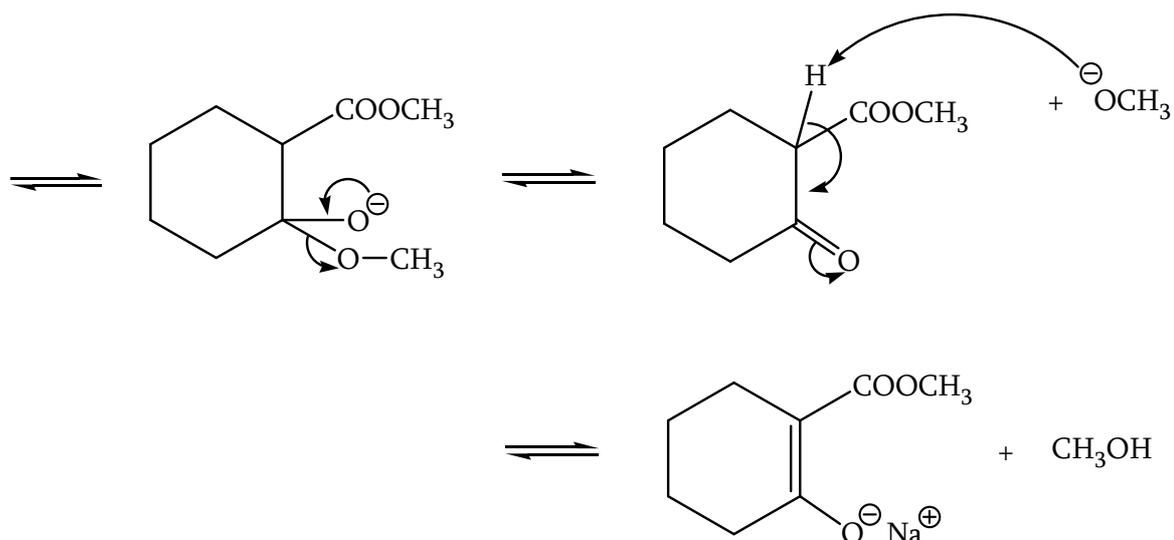


Il possède donc une activité optique

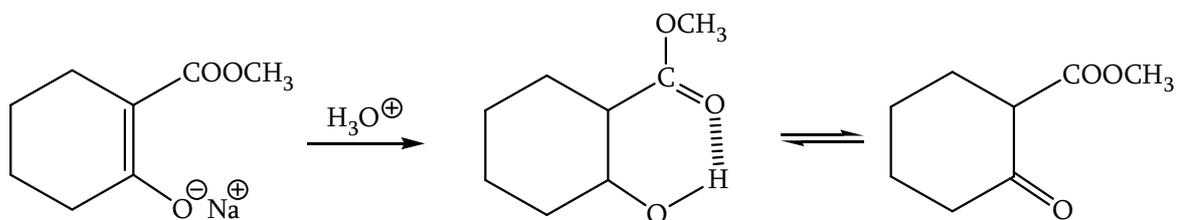
Corrigé IV-14

Cette molécule possède deux fonctions ester. Dans des conditions basiques elle peut conduire, par une réaction intramoléculaire dont le mécanisme est identique à celui de la réaction de Claisen, à un β -cétoesters cyclique (réaction appelée condensation de Dieckmann).





Puis l'hydrolyse en milieu acide permet d'obtenir le β -cétoster cyclique qui est en équilibre avec sa forme énolique stabilisée par chélation.



Références

- Nadège LUBIN-GERMAIN, Jacques UZIEL, *Chimie organique en 25 fiches*, Dunod, Paris, 2008.
- Christian BELLEC, *Chimie organique*, Vuibert.
- René MILCEN, *Chimie organique, Stéréochimie, entités réactives et réactions*, EDP SCIENCES, France.
- Pierre KRAUSZ, Rachida BENHADDOU, Robert GRANET, *Mini manuel de Chimie Organique, Cours + Exos*, Dunod, Paris, 2008.
- CH. Bellec, J.P. Celerier, G. Lhomme, *La chimie au p.c.e.m. et premier cycle universitaire, 2, Chimie organique, Exercices avec solutions*, Vuibert.