

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

People's Democratic Republic of Algeria

Higher School in Applied Sciences

*Tlemcen *



المدرسة العليا للعلوم التطبيقية

* تلمسان *

DÉPARTEMENT
DE FORMATION PREPARATOIRE

Rappels de cours et exercices résolus de Chimie 04

Réalisé par :

Dr. Tewfik ALI-DAHMANE

Dr. Boulanouar MESSAOUDI

Pr. Tarik ATTAR

Année universitaire 2022 - 2023

Avant propos

Le présent ouvrage est spécialement destiné aux étudiantes deuxièmes années de l'École Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen-ESSAT. Il présente le programme de Chimie 04 (Chimie Organique).

Il englobe quatre chapitres essentiels à savoir ; La nomenclature, la stéréochimie, les effets électroniques et enfin les mécanismes réactionnels. Chaque chapitre est précédé d'un rappel de cours et recueil d'exercices types, le dernier chapitre V est consacré au 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.

Sommaire

S o m m a i r e

Chapitre I : Nomenclature.....	7
I.1. Représentation des molécules.....	8
I.1.1. La formule brute.....	8
I.1.2. La formule développée.....	8
I.1.3. La formule semi-développée.....	9
I.1.4. La formule condensée.....	9
I.1.5. La formule topologique.....	9
I.2. Hydrocarbures (HC) saturés acycliques.....	9
I.2.1. Alcanes.....	9
I.2.2. Alcanes ramifiés.....	10
I.3. Les règles de nomenclature UICPA.....	10
I.3.1. Groupements alkyles complexes ou substituants complexes.....	11
I.3.2. Les cyclanes ou alcanes cycliques.....	12
I.4. Les alcènes.....	12
I.4.1. Alcènes linéaires.....	12
I.4.2. Alcènes cycliques.....	13
I.4.3. Alcènes ramifiés (ou substitués).....	13
I.5. Les alcynes.....	13
I.5.1. Groupements dérivant des alcynes.....	13
I.6. Nomenclature des fonctions organiques.....	14
I.6.1. Nomenclature des alcools (R-OH).....	14
I.6.2. Nomenclature des aldéhydes et cétones.....	14
I.6.2.1. Aldéhydes.....	14
I.6.2.2. Cétones.....	15
I.6.3. Nomenclature des éthers oxydes (alkoxyalcane).....	15
I.6.4. Nomenclature des acides carboxyliques et dérivés.....	15
I.6.4.1. Acides carboxyliques.....	15
I.6.4.2. Chlorures d'acyle.....	16

I.6.4.3. Esters.....	16
I.6.4.4. Anhydrides d'acide.....	16
I.6.4.5. Amides.....	16
I.6.4.6. Nitriles.....	17
I.6.5. Nomenclature des amines.....	17
I.6.5.1. Amines I (R-NH ₂).....	17
I.6.5.2. Amines secondaires (R-NH-R') et amines tertiaires (R) ₃ N.....	17
I.6.6. Nomenclature des dérivés substitués du benzène.....	17
I.6.7. Nomenclature des composés plurifonctionnels.....	18
I.6.7.1. Plusieurs groupements fonctionnels identiques.....	18
I.6.7.2. Plusieurs groupements fonctionnels différents.....	19
I.7. Exercices.....	21

Chapitre II : Stéréochimie.....30

II.1. Isomérie.....	31
II.1.1. Isomères de constitution (plane).....	32
II.1.1.1. Isomérie de squelette ou de chaîne.....	32
II.1.1.2. Isomérie de position.....	32
II.1.1.3. Isomérie de fonction.....	32
II.1.1.4. Tautomérie.....	32
II.1.2. Calcul du nombre d'insaturations (N _i).....	33
II.2. Représentation des molécules organiques.....	33
II.2.1. La représentation de Cram (projective ou Coin Volant).....	33
II.2.2. La représentation en perspective ou cavalière.....	34
II.2.3. La projection de Fischer.....	34
II.2.4. La projection de Newman.....	35
II.3. Stéréoisomérie.....	35
II.3.1. Stéréoisomérie de conformation.....	35
II.3.1.1. Analyse conformationnelle.....	36
II.4. Stéréoisomérie de configuration (Isomérie géométrique et optique)...	38

II.4.1. Chiralité et énantiomérie.....	38
II.4.2. Stéréocentres.....	39
I.4.2.1. Règles séquentielles de Cahn-Ingold-Prelog (CIP).....	40
II.4.2.2. Configuration absolue sur la projection de Fischer.....	41
II.4.2.3. Activité optique.....	41
II.4.3. Molécules comportant plusieurs C*.....	43
II.5. Nomenclature érythro et thréo.....	45
II.5.1. Selon la projection de Newman.....	45
II.5.2. Selon la projection de Fischer.....	46
II.6. Nomenclature méso.....	47
II.6. Stéréoisomérisme géométrique.....	47
II.6.1. Isomérisme cis-trans.....	47
II.6.2. Isomérisme cyclanique.....	48
II.6.3. Nomenclature E, Z.....	48
II.6.3.1. Cas des alcènes.....	48
II.6.3.2. Cas des polyènes.....	49
II.7. Exercices.....	50

Chapitre III : Effets Électroniques.....60

III.1. Définition.....	61
III.2. Types d'effet inductif.....	61
III.2.1. L'effet (-I).....	62
III.2.2. L'effet (+I).....	62
III.3. Rapport entre effet inductif et pKa.....	63
III.4. Effet mésomère.....	64
III.4.1. Définition de l'effet mésomère.....	64
III.4.2. Théorie et principes de la mésomérisme.....	64
III.4.3. Types d'effet mésomère.....	66
III.4.3.1. Effet mésomère donneur.....	66
III.4.3.2. Effet mésomère attracteur.....	66

III.4.4. Effet mésomère et acidité.....	68
III.4.5. Effet mésomère et basicité.....	70
III.5. Exercices.....	73

Chapitre IV : Mécanismes Réactionnels.....82

IV.1. Réactions de Substitution.....	83
IV.1.1. Substitution Nucléophile (SN).....	83
IV.1.1.1. Substitution Nucléophile monomoléculaire (SN1).....	83
IV.1.1.2. Substitution Nucléophile bimoléculaire (SN2).....	85
IV.1.2. Substitution Electrophile (SE).....	86
IV.2. Réactions d'élimination.....	90
IV.2.1. Elimination monomoléculaire (E1).....	90
IV.2.2. Elimination bimoléculaire (E2).....	92
IV.3. Les réactions d'addition.....	93
IV.3.1. Addition Electrophile (AE) (C=C).....	93
IV.3.2. Addition Nucléophile (AN) (C=O).....	94
IV.4. Quelques définitions.....	95
IV.5. Exercices.....	101

Chapitre V : Corrigé des exercices.....110

Références.....	206
------------------------	------------

Chapitre I

Nomenclature

La chimie organique étudie les composés du carbone et de l'hydrogène, y compris ceux qui renferment des hétéro-atomes, tels l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore, les halogènes et certains métaux. La nomenclature est un ensemble de règles permettant de nommer, un composé donné en précisant l'enchaînement de ses atomes de carbone, ainsi que la nature et la position des différentes fonctions qu'il renferme. La nomenclature permet de : a) Trouver le nom d'une molécule connaissant la structure. b) Trouver la structure d'une molécule connaissant le nom.

Une nomenclature systématique a été établie par un organisme international, l'UICPA (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), souvent désigné par son nom anglais IUPAC.

Le nom de la molécule doit contenir toutes les informations sur l'organisation des atomes dans la molécule, à savoir :

- (1) Présence de la fonction chimique principale ;
- (2) Chaîne carbonée la plus longue comportant la fonction principale ;
- (3) Présence des substituants par ordre alphabétique et fonctions chimiques secondaires ;
- (4) Indication de la stéréochimie.

I.1. Représentation des molécules

Les molécules organiques peuvent être représentées de différentes manières plus ou moins détaillées (formule brute, semi-développée et développée, condensée et topologique).

I.1.1. La formule brute

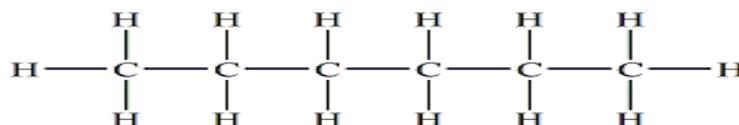
L'expression formule brute s'emploie en chimie pour désigner la représentation la plus simple d'une molécule.

Exemple : $C_6H_8O_3$ pour l'acide ascorbique (vitamine C).

I.1.2. La formule développée

Elle donne l'agencement des atomes au sein de la molécule. Elle fait apparaître toutes les liaisons tout en respectant la valence de chaque atome.

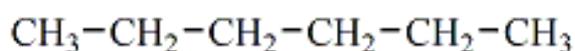
Exemple :



I.1.3. La formule semi-développée

Elle est comme formule développée sauf que les liaisons avec les atomes d'Hydrogène (H) ne sont pas représentées.

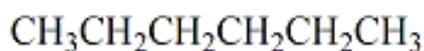
Exemple :



I.1.4. La formule condensée

Les formules structurales condensées montrent l'ordre des atomes comme une formule structurale mais sont écrites en une seule ligne pour gagner de l'espace et le rendre plus pratique et plus rapide à écrire.

Exemple :



I.1.5. La formule topologique

Une formule topologique fait abstraction de la représentation des atomes de carbone et d'hydrogène pour ne montrer que la structure du squelette.

Exemple :



I.2. Hydrocarbures (HC) saturés acycliques

I.2.1. Alcanes

Les alcanes sont des hydrocarbures saturés (pas de liaisons multiples), aliphatiques ou acycliques (à chaîne carbonée ouverte) linéaires ou ramifiés, de formule brute $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Les alcanes portent un nom constitué de la façon suivante : Préfixe (indiquant le nombre de carbones de la chaîne) + suffixe « **ane** »

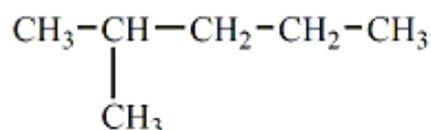
Exemple :

Nombre de carbone (C_nH_{2n+2})	Structure	Nomenclature
1	CH_4	<i>Méthane</i>
3	C_3H_8	<i>Propane</i>
7	C_7H_{16}	<i>Heptane</i>

I.2.2. Alcanes ramifiés

Un alcane ramifié est constitué d'une chaîne principale et de substituants. De tels groupements sont appelés substituants alkyles.

Exemple :



I.3. Les règles de nomenclature UICPA

Règle UICPA n°1 : La chaîne principale est toujours la chaîne carbonée la plus longue, elle porte le nom de l'alcane correspondant. Si une molécule présente deux ou plusieurs chaînes d'égale longueur, on choisit comme chaîne principale, celle qui porte le plus grand nombre de substituants.

Règle UICPA n°2 : En préfixe, on ajoute le nom (sans le « e » final) du groupement alkyle fixé sur la chaîne principale. On donne le plus petit indice au carbone qui porte ce groupement. Lorsqu'il y a plusieurs groupements, on numérote la chaîne dans le sens qui donne l'indice le plus faible entre les deux modes de numérotation possibles.

Règle UICPA n°3 : Lorsqu'il y a plusieurs groupements identiques, on place les indices : di, tri, tétra, penta, hexa, hepta, octa, nona, déca... devant le nom du groupement.

Règle UICPA n°4 : Lorsqu'il y a plusieurs chaînes latérales, on les nomme dans l'ordre alphabétique. Le plus petit nombre étant affecté au groupe placé en tête dans l'ordre alphabétique.

Remarques :

- ✓ Les termes di, tri, tétra..., n'entrent pas dans l'ordre alphabétique.
- ✓ Lorsque les indices des groupes alkyles sont les mêmes dans les deux sens de numérotations le premier nommé recevra l'indice le plus petit.

Règle UICPA n°5 : La nomenclature des chaînes latérales suit les mêmes règles que celle des chaînes principales avec la seule exception que le carbone d'attache ou de bronchement à la chaîne principale porte le numéro 1.

I.3.1. Groupements alkyles complexes ou substituants complexes

Les groupements alkyles complexes sont des groupements alkyles portant eux-mêmes des groupements alkyles plus petits.

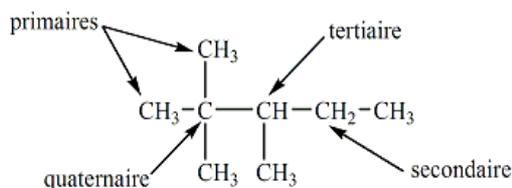
Exemples : quelques groupements alkyles complexes.

Groupement alkyle	Nom usuel	Nom systématique
$ \begin{array}{c} 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	isopropyle (<i>i</i> -Pr)	1-méthyléthyle
$ \begin{array}{c} 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	isobutyle (<i>i</i> -Bu)	2-méthylpropyle
$ \begin{array}{c} 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	<i>sec</i> -butyle (butyle secondaire) (<i>s</i> -Bu)	1-méthylpropyle
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	<i>tert</i> -butyle (butyle tertiaire) (<i>t</i> -Bu)	1,1-diméthyléthyle

Remarque : Les termes *sec*, *tert* n'entrent pas dans l'ordre alphabétique.

- ✓ La chaîne principale est celle qui a le maximum de substituants.
- ✓ Les carbones primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire sont définis comme :

- C primaire : lié à un seul atome de carbone
- C secondaire : lié à deux atomes de carbone
- C tertiaire : lié à trois atomes de carbone
- C quaternaire : lié à quatre atomes de carbone



Remarque : Les préfixes multiplicatifs (bis, tris, tétrakis...) multiplient un substituant lui-même substitué (exemples 3 et 4 précédents).

I.3.2. Les cyclanes ou alcanes cycliques

Les cyclanes porteront le même nom que l'alcane linéaire correspondant au même nombre d'atomes de carbone précédé du préfixe « cyclo ».

Si le substituant est de plus grande dimension c'est lui qui sera l'alcane substitué prenant le nom principal.

I.4. Les alcènes

Les alcènes sont des hydrocarbures présentant une double liaison (composés insaturés).

Le suffixe de la famille est : **-ène**. Leur formule générale est C_nH_{2n} avec $n \geq 2$.

I.4.1. Alcènes linéaires

Leur nom est formé à partir du nom de l'alcane correspondant en remplaçant le suffixe « ane » par « ène » et le nom systématique est ainsi ; alc (ane) + ène.

Le premier terme, en C2, « éthène » est appelé usuellement éthylène, d'où le nom de composés « éthyléniques » donné parfois aux alcènes.

Nombre de carbone (C_nH_{2n})	Structure	Nomenclature
3	C_3H_6	Propène
7	C_7H_{14}	Heptène

- ✓ On numérote la chaîne principale du côté le plus proche de la double liaison.
- ✓ Si la double liaison a le même numéro quel que soit le sens de numérotation de la chaîne principale, on attribuera aux substituants les numéros les plus bas possibles.

Le nom d'un radical insaturé dérivant d'un alcène s'obtient en remplaçant le suffixe "ène" par "ényle".

I.4.2. Alcènes cycliques

On les nomme comme pour les alcènes linéaires correspondants précédé du préfixe « cyclo » (cycloalcènes), la racine « alc » rendant compte du nombre de carbones dans le cycle.

I.4.3. Alcènes ramifiés (ou substitués)

Les alcènes ramifiés linéaire ou cyclique sont nommés en faisant précédé le nom principal de l'alcène par les noms des substituants constituant les ramifications.

I.5. Les alcynes

Les alcynes sont des hydrocarbures contenant une triple liaison. Le suffixe de la famille est **-yne**. Leur formule générale est C_nH_{2n-2} avec $n \geq 2$.

Nombre de carbone (C_nH_{2n-2})	Structure	Nomenclature
3	C_3H_4	Propyne
7	C_7H_{12}	Heptyne

Le 1^{er} terme est l'éthyne (de nom usuel « acétylène »), d'où l'appellation de composés « acétyléniques » attribuée aux alcynes.

La chaîne principale est la chaîne linéaire comportant le plus de carbones et comprenant obligatoirement la triple liaison.

I.5.1. Groupements dérivant des alcynes

Les groupements dérivés des alcynes ont leur terminaison en **ynyle**.

I.6. Nomenclature des fonctions organiques

On distingue, en général, deux types de composés selon les fonctions qu'ils portent ; composés à fonctions simples et complexes.

- ✓ Si la molécule contient un seul groupe fonctionnel, elle est dite à fonction simple.
- ✓ Si elle contient deux ou plusieurs groupes fonctionnels identiques, elle est dite à fonction multiple.
- ✓ Si elle contient des groupes fonctionnels différents, elle est dite à fonction mixte.

I.6.1. Nomenclature des alcools (R-OH)

Le groupe fonctionnel d'une fonction alcool est le groupe hydroxyle OH. Il existe trois classes d'alcools, selon la classe du carbone porteur de l'hydroxyle (primaire, secondaire et tertiaire).

Le nom d'un alcool prend la terminaison « ol » au lieu de « ane » de l'alcane correspondant. Pour 1C : *méthanol*, 2C : *éthanol*, etc.. A partir du propanol, il est nécessaire d'indiquer la position de « OH » dans le nom juste avant « ol » précédé et suivi de tiret.

Pour les alcools ramifiés, la chaîne de carbone la plus longue est numérotée de bout en bout de telle sorte que l'indice le plus faible soit attribué d'abord à « -OH », puis aux substituants éventuels.

I.6.2. Nomenclature des aldéhydes et cétones

Les aldéhydes et les cétones sont des dérivés carbonylés (carbonyle « C=O »).

I.6.2.1. Aldéhydes

La fonction aldéhyde est RCHO. Le nom de l'aldéhyde dérive de celui de l'alcane correspondant en remplaçant le suffixe « -ane » par « -al ».

- ✓ Le carbone du groupe -CHO porte toujours le numéro 1.
- ✓ La fonction aldéhyde est une fonction « terminale » (obligatoirement au bout de chaîne).

Remarque : Pour les aldéhydes cycliques (fonction aldéhyde greffée à un cycle), on utilise le suffixe « carbaldéhyde ». Dans ce cas, le carbone de la fonction aldéhyde est déjà pris

en compte dans le suffixe « carbaldéhyde » et donc ne sera pas pris en considération dans la numérotation lors de la nomenclature d'une molécule donnée.

1.6.2. Cétones

La fonction cétone est RCOR' . Le nom comporte le suffixe « one » (au lieu de « ane ») précédé de la position. La chaîne principale est la plus longue des chaînes contenant le groupement (C=O).

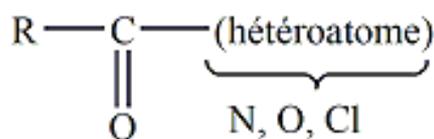
1.6.3. Nomenclature des éthers oxydes (alkoxyalcane)

Les éthers sont représentés par la formule générale R-O-R (éthers symétriques) ou $\text{R-O-R}'$ (éthers mixtes). La formule générale des alkoxyalcane est : $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$.

La chaîne la plus longue de part et d'autre de l'oxygène est la chaîne principale (R' par exemple) qui prend le nom de l'alcane correspondant. Le plus petit groupe RO- de l'éther $\text{R-O-R}'$ sera alors considéré comme un substituant « alkoxy » de l'alcane R'-H. Le nom du substituant « alkoxy » pour les quatre premiers termes sont : méthoxy, éthoxy, propoxy, butoxy. A partir de cinq carbone et plus, ces substituants sont nommer « alkyloxy » donc on aura : pentyloxy pour cinq carbones, hexyloxy pour six carbones, heptyloxy pour sept carbones,...etc. Une autre façon de nommer un éther est de faire suivre le nom « oxyde », attribué à l'atome d'oxygène, par celui des groupements alkyles R et R' (liés à l'atome O), énumérés par ordre alphabétique.

1.6.4. Nomenclature des acides carboxyliques et dérivés

Ce sont des dérivés qui ont pour structure générale :



1.6.4.1. Acides carboxyliques

Un acide carboxylique est de formule générale (RCOOH).

Le suffixe de la famille est -anoïque, mais beaucoup d'acides portent un nom usuel. Le nom de ces composés est formé de « acide » en plus du nom de l'alcane correspondant en ajoutant le suffixe « oïque » tout en omettant le « e » de « ane ».

- ✓ La fonction acide carboxylique est une fonction « terminale ».
- ✓ Le carbone de la fonction sera numéroté 1. La numérotation est, ensuite, poursuivie sur la chaîne linéaire la plus longue.

1.6.4.2. Chlorures d'acyle

Le nom du chlorure d'acyle (RCOCl) dérive du nom de l'acide correspondant. La terminaison « oïque » est remplacée par la terminaison « oyle ».

1.6.4.3. Esters

Un ester est caractérisé par l'enchaînement (RCOOR'). Le suffixe de la famille est -anoate d'alkyle.

- ✓ Le carbone de la fonction -COO- porte l'indice 1.
- ✓ On numérote la chaîne de carbone la plus longue (donc pas du côté de l'oxygène -COO-).

1.6.4.4. Anhydrides d'acide

Un anhydride d'acide résulte de la « greffe » (avec élimination d'eau) de deux molécules d'acide carboxylique. Le nom dérive de l'acide correspondant en remplaçant le terme « acide » par « anhydride ».

1.6.4.5. Amides

La fonction **amide** dérive de la fonction acide carboxylique par remplacement formel du groupe hydroxyke -OH par -NH₂. Le suffixe de la famille est « -anamide ».

Comme les amines, ils peuvent être classés en trois familles selon le nombre d'hydrogènes portés par l'azote (amide primaire, secondaire et tertiaire).

I.6.4.6. Nitriles

Le suffixe de la famille est « -anenitrile ». Le nom dérive de celui de l'alcane correspondant (+ suffixe nitrile).

I.6.5. Nomenclature des amines

On appelle **amines** les composés obtenus à partir de la molécule d'ammoniac NH_3 , par substitution d'un, de deux ou de trois groupes alkyles à un, deux ou trois atomes d'hydrogène.

Le suffixe de la famille est « -anamine », ou « -an-x-amine », x étant l'indice de position du carbone lié à l'azote.

I.6.5.1. Amines I ($R\text{-NH}_2$)

On choisit la chaîne de carbones la plus longue contenant le carbone relié à l'azote.

On affecte le plus petit indice possible d'abord au carbone relié à l'azote, puis aux substituants éventuels.

I.6.5.2. Amines secondaires ($R\text{-NH-R'}$) et amines tertiaires ($(R)_3N$)

La chaîne la plus longue contenant l'azote « -N » donne la racine du nom (alcan-x-amine où «x» est l'indice de position de l'azote) précédé du nom du substituant.

Le nom du substituant est précédé de *N*- pour bien indiquer qu'il est relié à l'azote.

On énonce les noms des autres groupements devant celui de l'amine, dans l'ordre alphabétique.

- ✓ Si les substituants alkyles sont identiques, on les nomme « *N*, *N*-di.....yl... ».
- ✓ La numérotation se fait toujours en attribuant le plus petit indice possible au carbone relié à l'atome d'azote N.

I.6.6. Nomenclature des dérivés substitués du benzène

Dans une molécule aromatique simple, le benzène devient la chaîne principale. On nomme en préfixe les noms des chaînes latérales greffées sur le benzène.

- ✓ Les dérivés di-substitués du benzène peuvent exister sous trois formes isomères, pour lesquelles on emploie les préfixes ortho, méta et para, souvent abrégés en *o*, *m* et *p*, au lieu de « 1,2 », « 1,3 » et « 1,4 ».
- ✓ Pour les Dérivés polysubstitués, on numérote les carbones du benzène de façon à ce que l'ensemble des indices de position des substituants soit le plus faible possible.
- ✓ Quand le benzène porte une fonction, le carbone relié à cette fonction est obligatoirement numéroté 1.

I.6.7. Nomenclature des composés plurifonctionnels

On distingue deux catégories de composés plurifonctionnels ; des composés à groupements fonctionnels identiques et composés à groupements fonctionnels différents.

I.6.7.1. Plusieurs groupements fonctionnels identiques

- ✓ On utilise les multiplicateurs di, tri, tétra, penta, hexa, etc., placés devant le suffixe de la fonction, précédés des indices de position des groupements fonctionnels.
- ✓ La chaîne principale est la chaîne de carbone la plus longue contenant soit tous les carbones de la fonction pour les fonctions qui en comportent un (-COOH, -CHO etc.), soit tous les carbones portant le groupement fonctionnel (pour les fonctions telles que -OH, -NH₂, etc.).
- ✓ On attribue les plus petits indices possibles aux carbones des fonctions (ou aux carbones qui portent le groupement fonctionnel).

Remarques : Dans le cas du propan-1-ol, par exemple, où on omet le « e ». Ce dernier est ajouté après « an », car il est suivi d'une consonne (exemple : hexane-2,4-diol).

- ✓ Pour les molécules portant plus de deux fonctions aldéhyde ou pour les aldéhydes cycliques (fonction aldéhyde greffée à un cycle), on utilise le suffixe « carbaldéhyde ». Dans ce cas, le carbone de la fonction aldéhyde est déjà pris en compte dans le suffixe « carbaldéhyde » et ne sera pas considéré dans la numérotation lors de la nomenclature d'une molécule donnée.

I.6.7.2. Plusieurs groupements fonctionnels différents

Une des fonctions sera prioritaire (voir tableau 4) et son suffixe figurera à la fin du nom. Les autres seront considérées comme des fonctions secondaires et elles figureront dans le nom en tant que substituant (dans le préfixe).

- ✓ La plus longue chaîne linéaire de carbones donne la racine du nom, et :
 - contient obligatoirement le carbone de la fonction prioritaire (ou le carbone la portant) ;
 - contient un maximum des liaisons multiples présentes (doubles ou triples) ;
 - ne contient pas forcément la ou les fonctions secondaires.

Tableau 1 : Suffixes et préfixes utilisés pour désigner quelques groupes importants. Les groupes présentés dans ce tableau sont rangés dans l'ordre décroissant de priorité.

Classe	Formule*	Préfixe : groupe secondaire	Suffixe : groupe principal
Acides carboxyliques	-COOH -(C)OOH	Carboxy-	acide ... carboxylique acide ... oïque
Acides sulfoniques	-SO ₃ H	Sulfo-	acide ... sulfonique
Anhydrides d'acides	R-COOOC- R	-	anhydride d'acide ...
Esters	-COOR -(C)OOR	R-oxycarbonyl-	... carboxylate de R ... oate de R
Halogénures d'acyles	-CO-halogène -(C)O-halogène	Halogénoformyl -	halogénure de ...carbonyle halogénure de ...oyle
Amides	-CO-NH ₂ -(C)O-NH ₂	Carbamoyl-	-carboxamide -amide
Amidines	-C(=NH)-NH ₂ -(C)(=NH)-NH ₂	Amidino-	-carboxamidine -amidine
Nitriles	-C≡N -(C)≡N	Cyano-	-carbonitrile -nitrile
Aldéhydes	-CHO -(C)HO	Formyl -Oxo-	-carbaldéhyde -al
Cétones	O (C)	Oxo-	-one

Alcools	-OH	Hydroxy-	-ol
Phénols	(phényl)-OH	Hydroxy-	-
Thiols	-SH	Mercapto-	-thiol
Hydroxyperoxydes	-O-OH	Hydroperoxy-	-
Amines	-NH ₂	Amino-	-amine
Imines	=NH	Imino-	-imine
Ethers	-OR	R-oxy-	-
Sulfures	-SR	R-thio-	-
Peroxydes	-O-OR	R-dioxy-	-

** Les atomes de carbone (et phényl) indiqués entre parenthèses sont inclus dans le nom de la structure fondamentale et non dans le suffixe ou préfixe.*

Remarques : Dans le nom, l'indication d'une double liaison (èn) est placée avant l'indication de la triple liaison (yn), on parle d'ailleurs d'« ényne ».

Pour ce dernier composé, au maximum deux liaisons multiples peuvent être comprises dans la chaîne principale : une double + une triple, ou les deux doubles. Le nombre de carbones est équivalent dans les deux cas (C5). Dans ce cas, on donne la priorité à la double liaison.

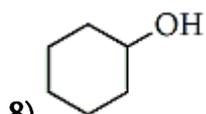
✓ Si l'aldéhyde se trouve en présence d'un autre groupement fonctionnel considéré comme prioritaire, son groupement carbonyle (C=O), portera le préfixe « -oxo » dans le cas où son carbone fait partie de la chaîne principale -(C) HO ou « -formyl » dans le cas où il n'en fait pas partie -CHO.

I.7. Exercices

Exercice I-01

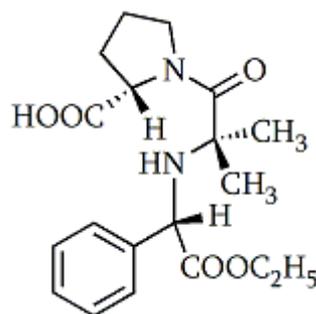
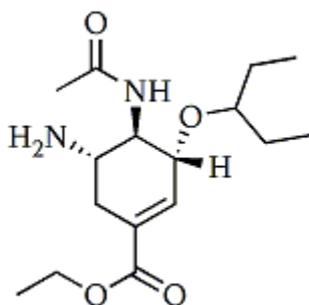
A quelle famille chimique, correspondent les composés suivants ?

- 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



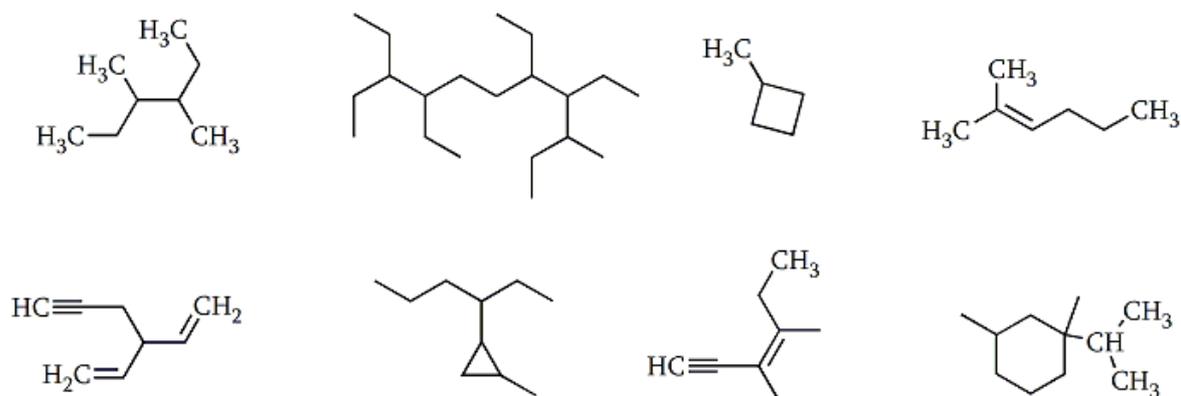
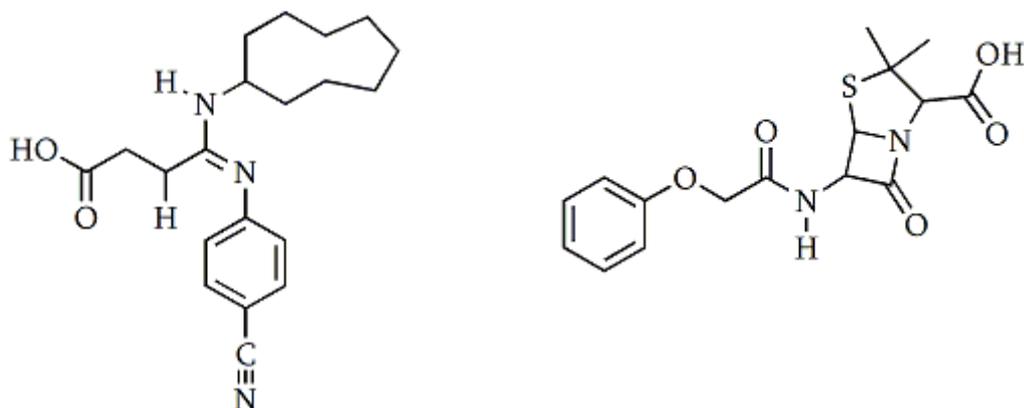
Exercice I-02

Nommer les groupements fonctionnels présents dans les molécules suivantes :



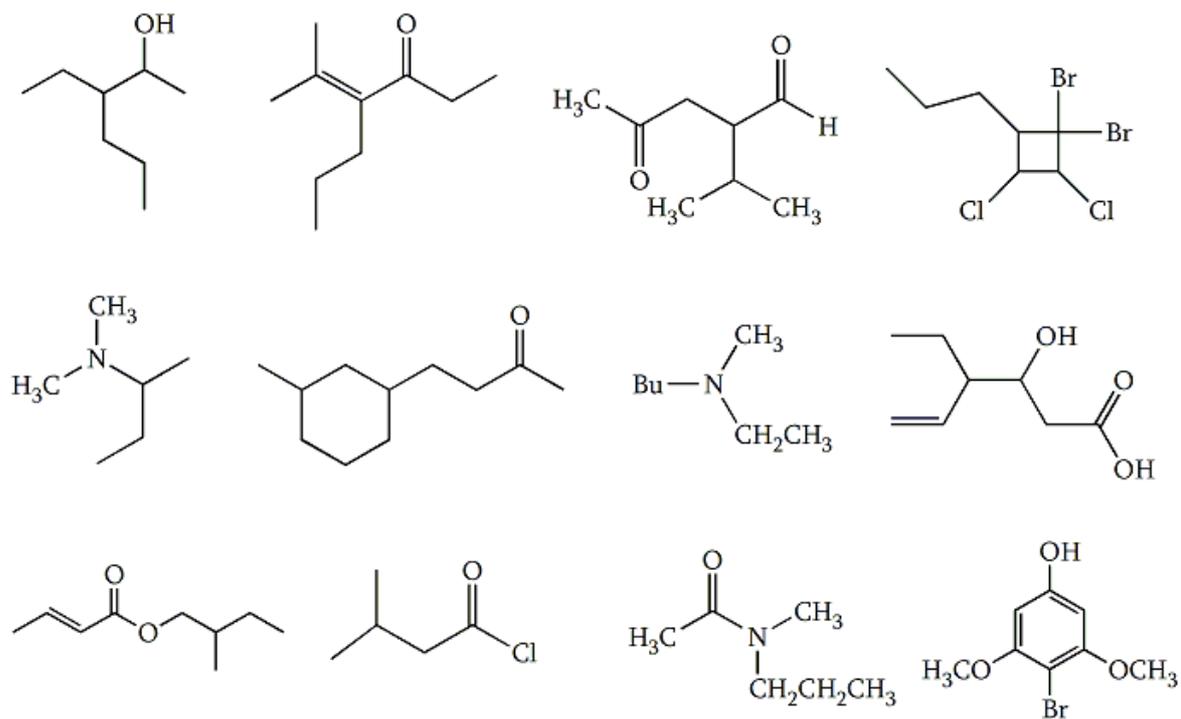
Exercice I-03

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) éthoxyméthane
- 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

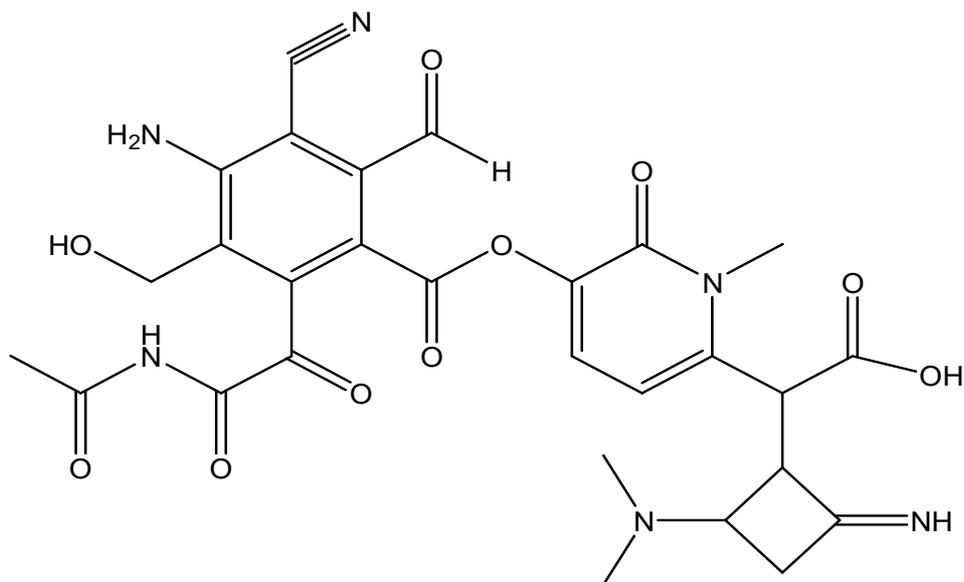
Exercice I-07

Parmi les affirmations suivantes concernant les règles de nomenclature systématique, lesquelles sont correctes ?

- 1) Le nom d'un hydrocarbure possédant une liaison triple porte la terminaison « éne ».
- 2) Le nom d'une molécule possédant un groupe carbonyle en position terminale porte la terminaison « hyde ».
- 3) Le nom d'un hydrocarbure linéaire saturé porte la terminaison « ane ».
- 4) Le nom d'une molécule possédant un groupe carbonyle en position centrale porte la terminaison « one ».
- 5) Le nom d'une molécule possédant un groupe hydroxyle porte la terminaison « ol ».

Exercice I-08

Encerclez et nommez les groupements fonctionnels qui contiennent des atomes d'oxygène et/ou d'azote dans la molécule suivante :



Exercice I-09

Parmi les noms ci-dessous, lesquels sont conformes aux règles de nomenclature systématique ?

- a) 3-oxobutanal.
- b) 3-méthylhexan-1-one.
- c) éthanoate de propyle.
- d) 2-éthylpentane.
- e) 2-hydroxybutan-4-al.
- f) éthoxyéthane.
- g) 2-méthylpent-4-éнал.

Exercice I-10

Nommez et dessinez la formule développée des molécules suivantes :

- a) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$
- b) $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$
- c) $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$
- d) $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CN}$
- e) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$
- f) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHO}$
- g) $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$
- h) $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$

Exercice I-11

Dessinez la formule topologique (zig-zag) des molécules ci-dessous :

- a) (Z)- $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$
- b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{ONO}$
- c) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$
- d) $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$
- e) $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{Cl}$
- f) (E)- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{OCH}_3)$
- g) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$
- h) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

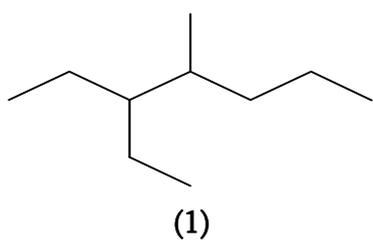
Exercice I-12

Ecrivez une formule simplifiée ou stylisée contenant :

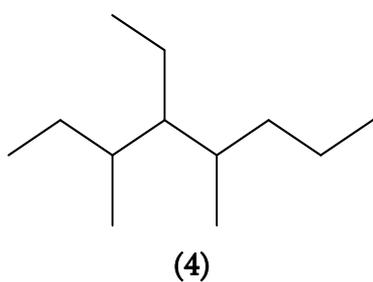
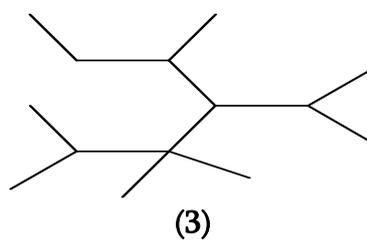
- 1) Une chaîne principale de sept carbones avec 3 ramifications de 2 carbones chacune.
- 2) Un composé carbocyclique de cinq carbones
- 3) Une chaîne principale de neuf carbones avec une ramification éthyle et une ramification tert-butyle.

Exercice I-13

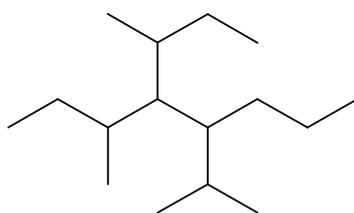
Déterminez la chaîne principale et les ramifications des molécules ci-dessous :



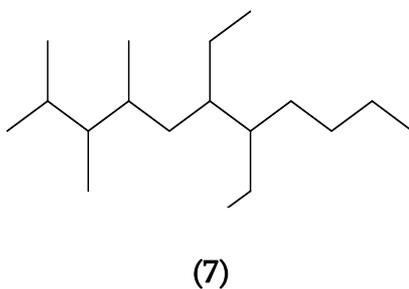
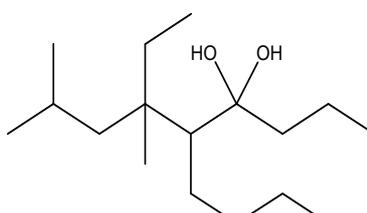
(2)



(5)

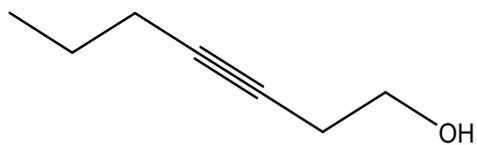


(6)



Exercice I-14

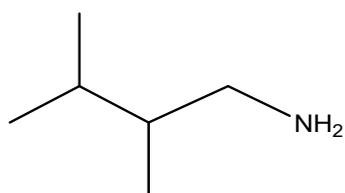
Nommer les molécules suivantes :



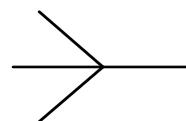
(1)



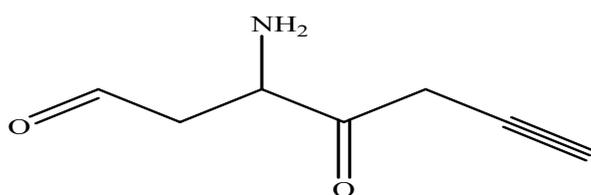
(2)



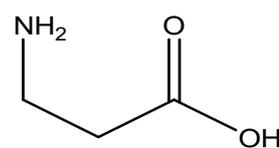
(3)



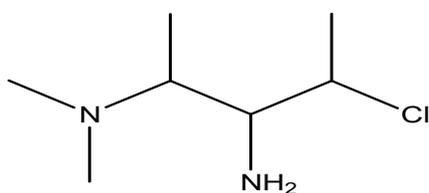
(4)



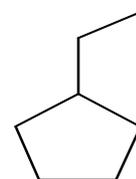
(5)



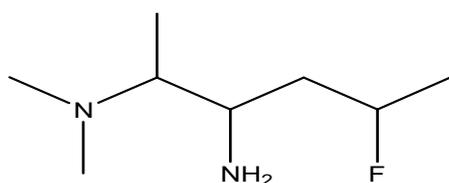
(6)



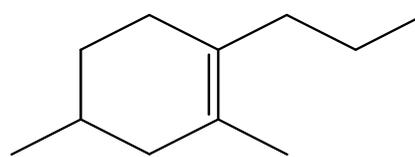
(7)



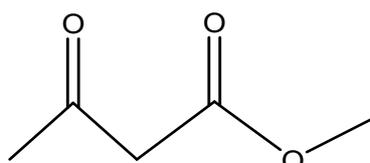
(8)



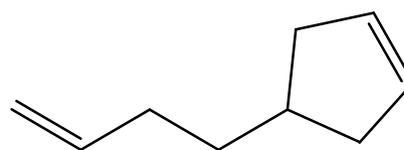
(9)



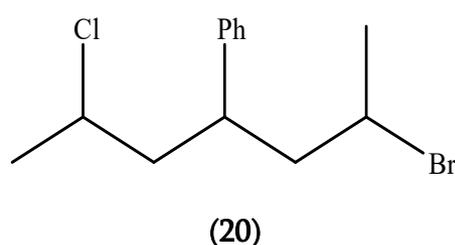
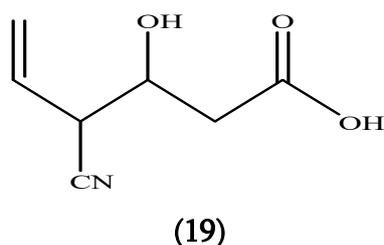
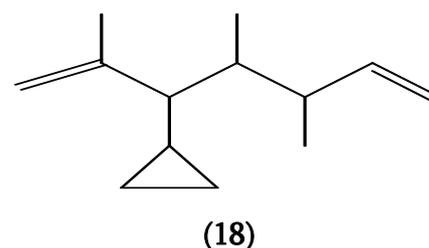
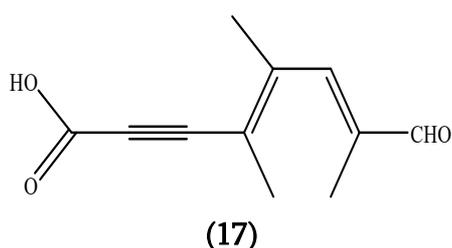
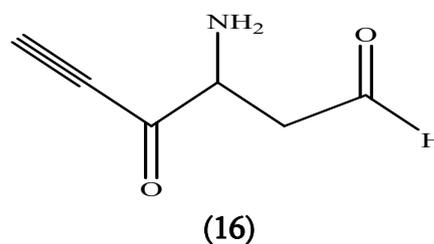
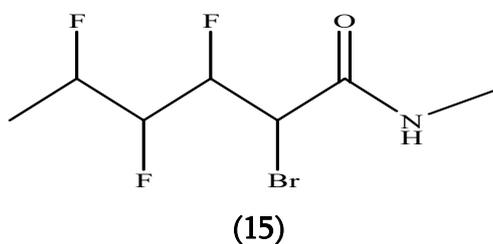
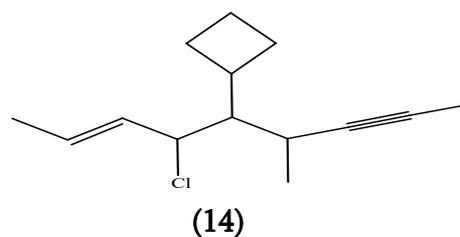
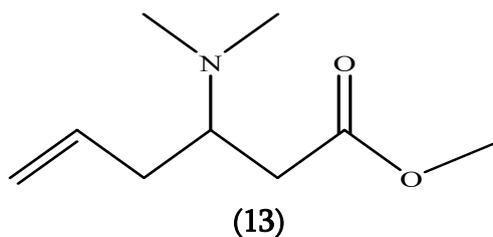
(10)



(11)



(12)



Exercice I-15

L'analyse élémentaire d'un hydrocarbure montre qu'il contient 85,7 % de carbone et 14,3 % d'hydrogène. Indiquer sa formule brute ainsi que la structure et le nom de tous ses isomères sachant que sa densité de vapeur relative à l'air est de 1,94.

Exercice I-16

Parmi les formules brutes suivantes quelles sont celles qui peuvent présenter un cycle benzénique et le cas échéant indiquer les structures de tous les isomères porteurs de groupement phényle. (On calculera préalablement les degrés d'insaturation).

- C_6H_6
- C_7H_6O
- C_7H_5N

Exercice I-17

Donnez les formules topologiques des molécules suivantes :

- 1) 2-Hydroxyhex-1-én-4-yn-3-one
- 2) N-méthyl-N-propyl-2-formyl-5-iodooctanamide
- 3) 4-Ethyl-2,3,5-trimethylhex-2-ène
- 4) 2-Bromo-4-Fluoro-N-Methylbenzamide
- 5) 4-Bromo-2-fluorobenzoic acid
- 6) 3-Cyano-4-hydroxy-2-oxobutanoic acid
- 7) 2-Chloro-3-isopropylcyclobutanone
- 8) N-éthyl-N,2-diméthyl-hexan-3-amine
- 9) 5-amino-4-oxopent-2-enoic acid
- 10) 5-amino-3-chloro-4-hydroxyheptan-2-one
- 11) 6,6-dimethoxy-2,5,5-trimethylhex-2-ène
- 12) 2,5,5-Trimethyl-3-hexyn-2-ol
- 13) 2,3,6-Trimethylhept-5-en-1-ol
- 14) 2,4-Dimethyl-3-pentanol
- 15) 4-iodo-3-méthyl-pentan-2-ol
- 16) 2-methoxyacetic acid
- 17) 3-isopropyl-2,4-diméthyl-3-pentanol
- 18) 4-Fluoro-N-methoxy-N-methylbenzamide
- 19) 1,2-Diméthyléthylènediamine
- 20) 2-Isobutyl-4,5-diméthylthiazole

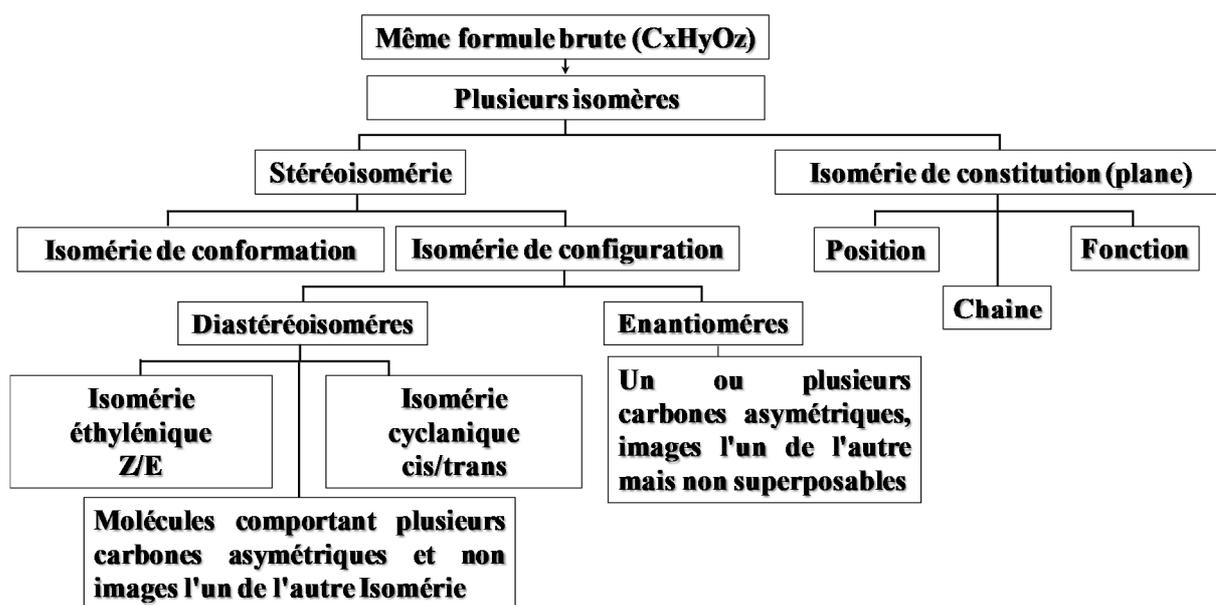
Chapitre II

Stéréochimie

La stéréochimie précise plus particulièrement la disposition spatiale des atomes dans les molécules. C'est une étude tridimensionnelle des arrangements dans l'espace des atomes d'une structure donnée (constitution bien définie). Le nombre des atomes connus à présent est relativement petit par rapport aux molécules qui existent déjà et d'autres qui ont été synthétisées. Ceci fait que pour une même formule brute donnée, plusieurs molécules peuvent se présenter. Afin de bien différencier ces dernières, on a recours à leur représentation dans l'espace. D'où la naissance de ce qu'on appelle la stéréochimie qui a pour objet l'étude des propriétés dépendant de la géométrie des molécules. Cette discipline donne une large description spatiale des molécules en se basant sur les notions de conformation et configuration tout en précisant la disposition des atomes dans l'espace et la façon dont celle-ci peut varier au cours du temps.

II.1. Isomérisation

Les différents types d'isomérisation sont regroupés dans l'organigramme suivant :



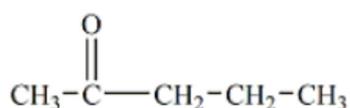
Isomères : Molécules qui possèdent la même formule brute mais des formules développées différentes (ordre et nature de liaison, arrangement). Il y a deux grands types d'isomérisation : isomérisation plane et stéréoisomérisation.

II.1.1. Isomères de constitution (plane)

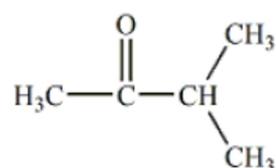
Ce type d'isomérisation est aussi encore appelé plane. Les atomes sont reliés de façon différente entre eux.

II.1.1.1. Isomérisation de squelette ou de chaîne

Les composés ne diffèrent que par leur chaîne carbonée (ramification).



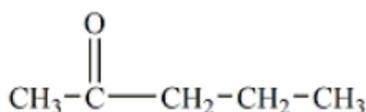
pentan-2-one



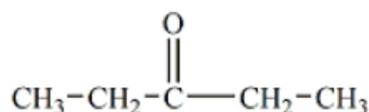
3-méthylbutan-2-one

II.1.1.2. Isomérisation de position

Les composés diffèrent par la position d'une fonction.



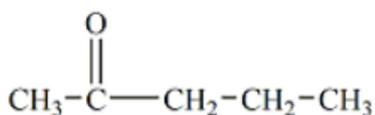
pentan-2-one



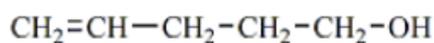
pentan-3-one

II.1.1.3. Isomérisation de fonction

Les composés diffèrent par la nature d'une fonction.



pentan-2-one



pent-4-én-1-ol

II.1.1.4. Tautomérisation

On appelle tautomères des isomères de fonction qui coexistent en équilibre chimique.

On peut passer de l'un à l'autre réversiblement.



II.1.2. Calcul du nombre d'insaturations (N_i)

Le degré (nombre) d'insaturation correspond au nombre de liaisons π et de cycles présents dans une molécule. Il suffit de connaître la formule brute du composé pour calculer le degré d'insaturation.

$$N_i = \frac{(2n_C + 2 - n_H + n_N - n_X)}{2}$$

Avec :

n_C : le nombre d'atomes de carbone.

n_H : le nombre d'atomes d'hydrogène.

n_N : le nombre d'atomes d'azote.

n_X : le nombre d'atomes d'halogène.

N_i : le nombre d'insaturations ou de cycle.

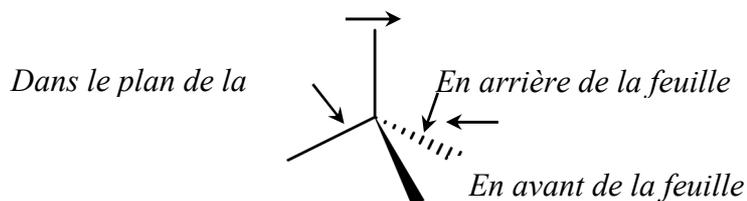
Le nombre des atomes d'oxygène ne rentre pas en compte dans le calcul.

II.2. Représentation des molécules organiques

Les atomes des molécules sont connectés de façon identique, mais leurs géométries sont différentes. En chimie, il y a différentes façons de représenter une molécule organique.

II.2.1. La représentation de Cram (projective ou Coin Volant)

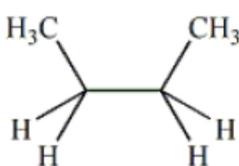
La représentation de Cram permet de visualiser les molécules organiques dans l'espace :



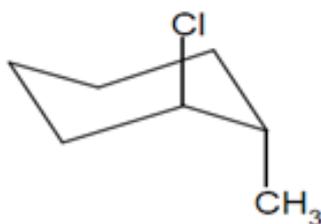
- ✓ Les liaisons dans le plan de feuille en trait plein tout en respectant les angles de liaison.
- ✓ Les liaisons en avant par un triangle allongé plein.
- ✓ Les liaisons en arrière par des traits pointillés.

II.2.2. La représentation en perspective ou cavalière

Les liaisons sont représentées par des segments qui représentent la perspective de la molécule.

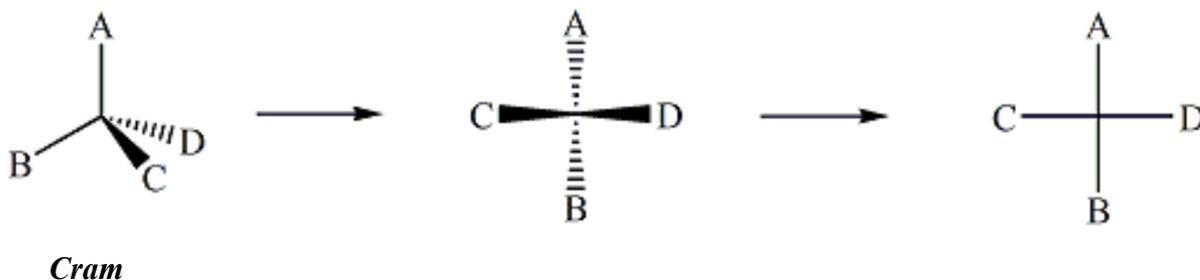


Elle est utilisée pour représenter les molécules cycliques surtout le cyclohexane et ses dérivés.



II.2.3. La projection de Fischer

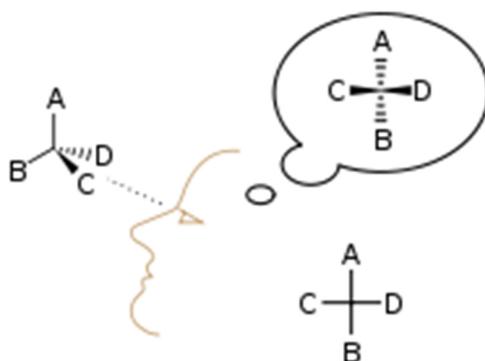
La projection de Fischer est une représentation plane d'une molécule organique tridimensionnelle.



- ✓ Les traits verticaux représentent les liaisons en arrière du plan de la figure.
- ✓ Les traits horizontaux représentent les liaisons en avant du plan de la figure.

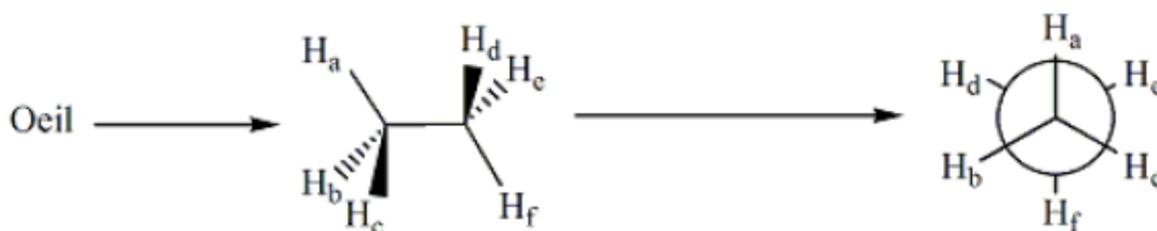
Pour le passage de la représentation de Cram à Fischer :

- ✓ La chaîne carbonée la plus longue est placée verticalement et numérotée de haut en bas.
- ✓ Le chaînon de plus faible indice (le plus souvent associé au carbone le plus oxydé) est placé en haut.



II.2.4. La projection de Newman

Elle est utilisée pour montrer la disposition relative des liaisons formées par deux atomes de carbone adjacents. La molécule est regardée selon l'axe de la liaison étudiée. La molécule est projetée dans le plan de la feuille. L'atome de devant représenté par un cercle, celui de derrière est masqué par celui de devant.



II.3. Stéréoisomérisation

II.3.1. Stéréoisomérisation de conformation

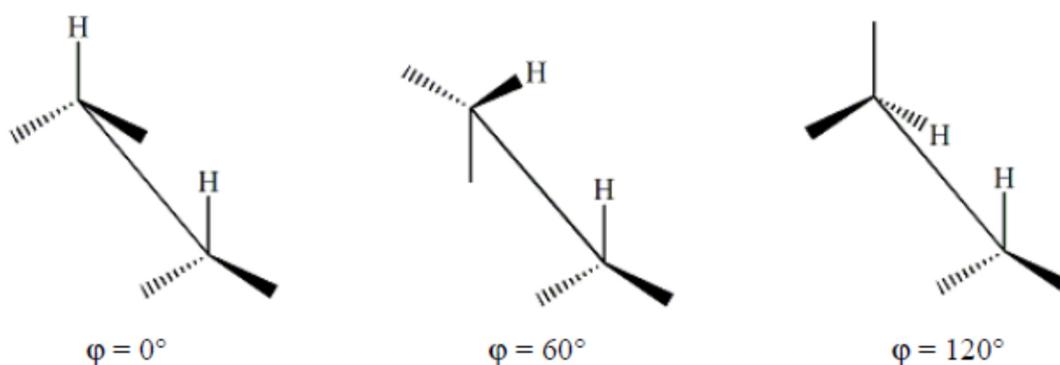
Des structures spatiales que peut prendre une molécule et qui ne diffèrent que par rotation autour de ses liaisons simples sont appelées conformations de la molécule (ou conformères).

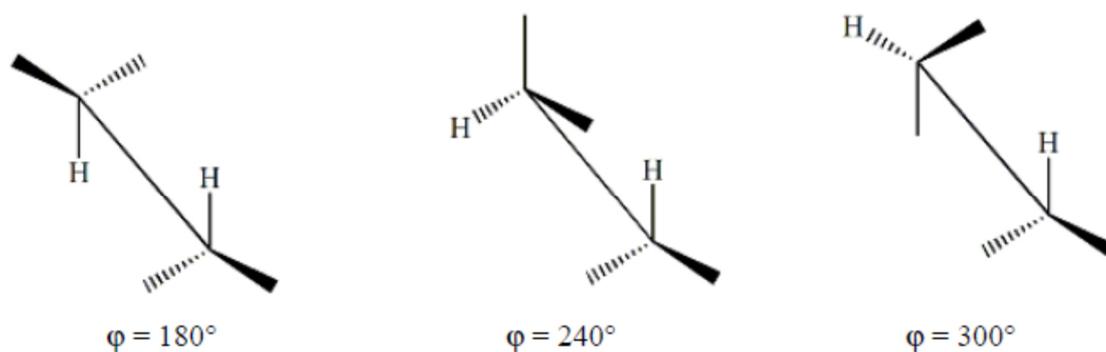
II.3.1.1. Analyse conformationnelle

C'est l'étude des équilibres entre les différentes conformations d'une même molécule. La barrière d'énergie à franchir pour passer d'une conformation à l'autre est faible, ce qui explique que les molécules tournent librement autour de la liaison C-C. En d'autres termes, l'analyse conformationnelle est l'étude des stabilités relatives des différentes conformations en analysant leurs énergies potentielles respectives.

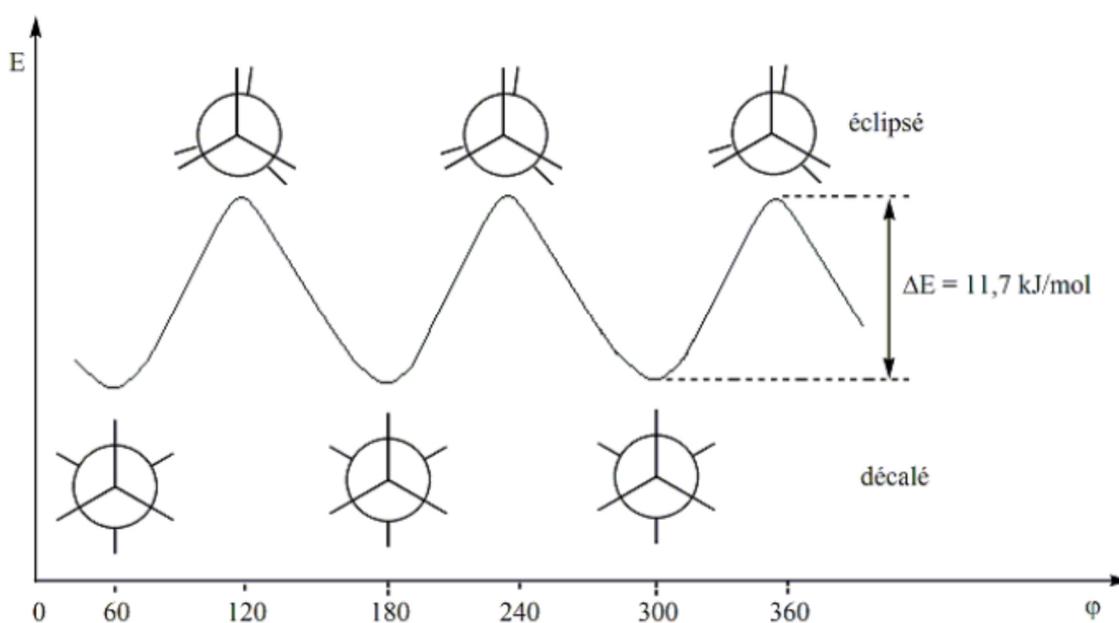
a. Conformations de l'éthane

L'éthane éclipsé présente la conformation la moins stable (énergie potentielle maximale), tandis que, l'éthane décalé a la conformation la plus stable (énergie potentielle minimale). Les deux conformères a et b sont des stéréoisomères de conformation. A température ambiante, il y a libre rotation autour de la liaison simple. Le passage de l'un à l'autre se fait sans rupture de liaison. La valeur de l'énergie potentielle de la molécule varie en fonction de l'angle dièdre φ entre deux liaisons C-H prises comme référence. Elle est de l'ordre de 12 kJ lorsque les atomes sont en vis-à-vis.





✓ La variation de l'énergie potentielle en fonction de φ est :



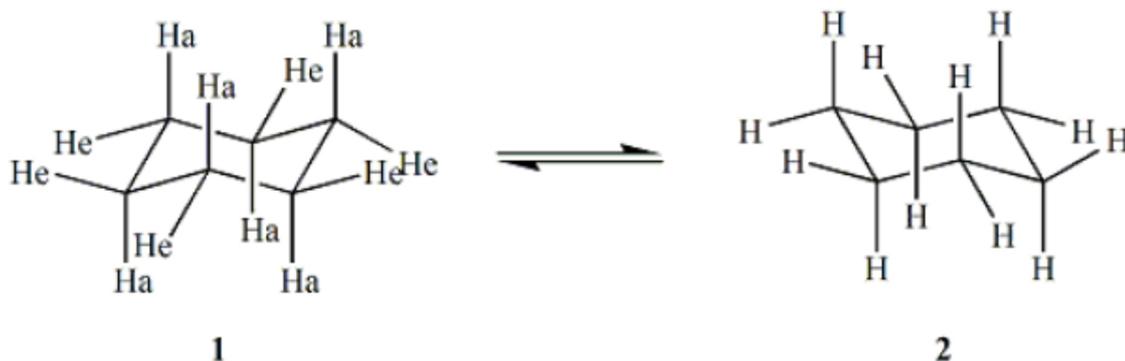
b. Conformation du cyclohexane

Il existe deux conformations privilégiées pour le cyclohexane, la conformation chaise et la conformation bateau :

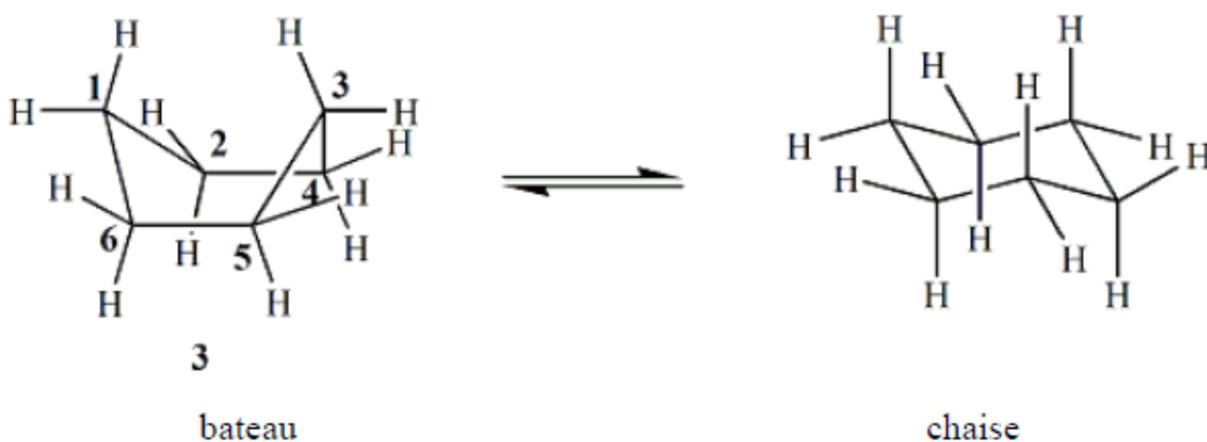
La forme chaise : Dans la conformation chaise il y a deux types de liaisons C-H :

- ✓ six liaisons perpendiculaires au plan moyen du cycle, sont dites liaisons axiales (H_a) ;
- ✓ six liaisons qui s'étendent latéralement hors du cycle, sont dites équatoriales (H_e).

Il y a un équilibre d'inversion entre les deux formes chaises 1 et 2 en passant par la conformation bateau 3 (voir ci-dessous). Au cours de cette inversion, toutes les liaisons axiales deviennent équatoriales et toutes les liaisons équatoriales deviennent axiales.



La forme bateau : Dans la représentation en perspective, les quatre atomes de carbone C2 ; C4 ; C5 et C6 sont dans le même plan. Les deux autres sont au-dessous et au-dessus de ce plan pour la forme chaise et au-dessus de ce plan pour la forme bateau.



Dans la représentation en perspective, les quatre atomes de carbone C2 ; C4 ; C5 et C6 sont dans le même plan. Les deux autres sont au-dessous et au-dessus de ce plan pour la forme chaise et au-dessus de ce plan pour la forme bateau.

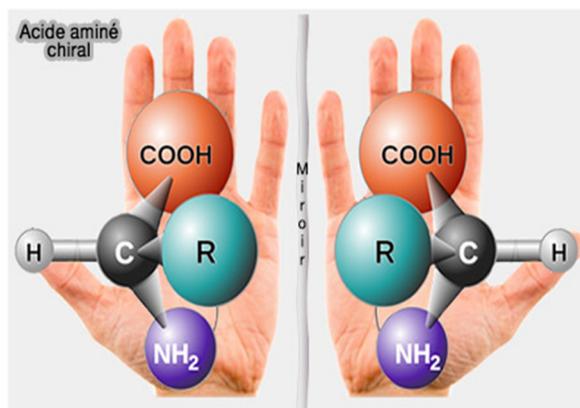
II.4. Stéréoisomérisation de configuration (Isomérisation géométrique et optique)

II.4.1. Chiralité et énantiomérie

La chiralité (du grec « χεῖρ », la main) c'est la non superposition de l'objet et de son image par rapport à un miroir plan.

Exemple : main gauche et main droite. En d'autres termes, la molécule est chirale si elle...

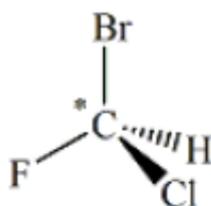
- ✓ n'a ni centre, ni plan de symétrie.
- ✓ contient un seul stéréocentre.



Couple énantiomères

II.4.2. Stéréocentres

Un carbone asymétrique ou stéréocentre est un carbone tétraédrique hybridé sp^3 qui possède quatre substituants différents donc ni centre, ni axe, ni plan de symétrie. Il est noté C^* .



Pour distinguer les deux énantiomères d'un composé chiral, on détermine la configuration absolue du C^* de chaque énantiomère. Cette détermination se fait selon la procédure suivante :

On classe les quatre substituants du C^* par ordre de priorité décroissante selon les règles séquentielles de Cahn-Ingold-Prelog (CIP) ($1 > 2 > 3 > 4$).

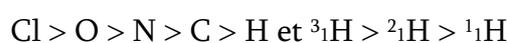
- ✓ On regarde le C^* selon l'axe opposé au substituant classé 4^{ème}.
- ✓ Si pour passer du 1^{er} substituant au 2^{ème} substituant puis au 3^{ème}, on tourne dans le sens des aiguilles d'une montre, on a la configuration R (Rectus : droite).

✓ Si on tourne dans le sens inverse c'est **S** (Sinister : gauche).

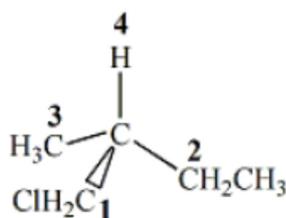
II.4.2.1. Règles séquentielles de Cahn-Ingold-Prelog (CIP)

La règle de base est qu'un niveau doit être complètement exploré avant de passer au suivant.

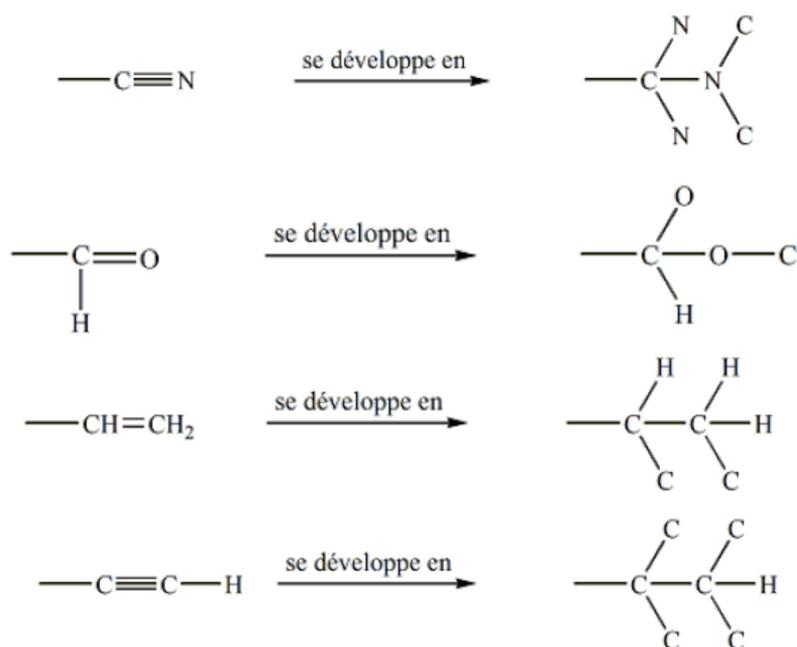
Règle 1 : la priorité des atomes diminue quand le numéro atomique diminue (si Z augmente, la priorité augmente). Pour les groupes qui ne diffèrent que par leur composition isotopique, les isotopes les plus lourds prévalent.

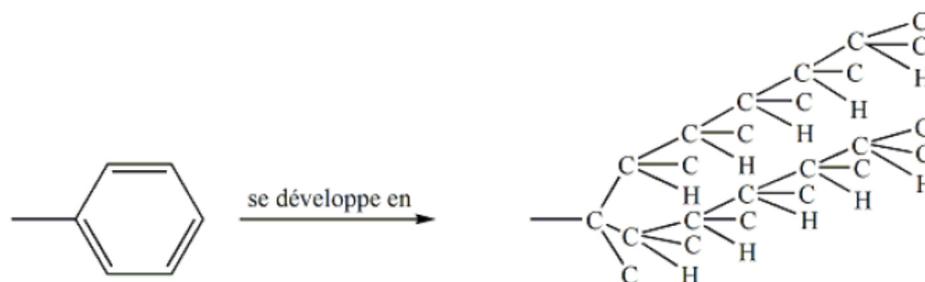


Règle 2 : En cas d'égalité au premier rang, on applique la règle 1 avec les atomes de rang 2.



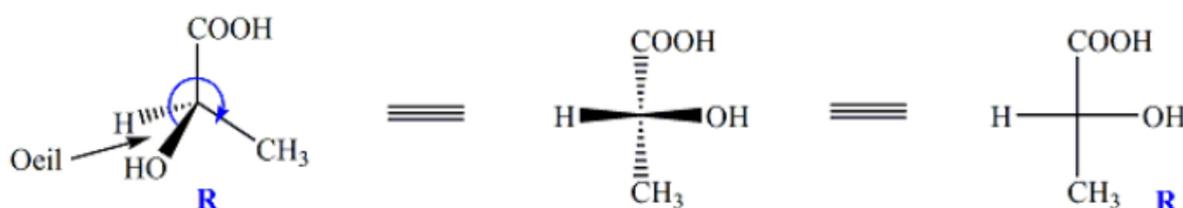
Règle 3 : Une liaison multiple équivaut à plusieurs liaisons simples entre deux atomes (règle de duplication).





II.4.2.2. Configuration absolue sur la projection de Fischer

Si le substituant 4 est placé sur la verticale, on lit directement la séquence 1→2→3 (vers la droite c'est R, vers la gauche c'est S). Si le substituant 4 est sur l'horizontal, on regarde le sens 1→2→3 puis on inverse ce sens pour trouver soit R soit S.



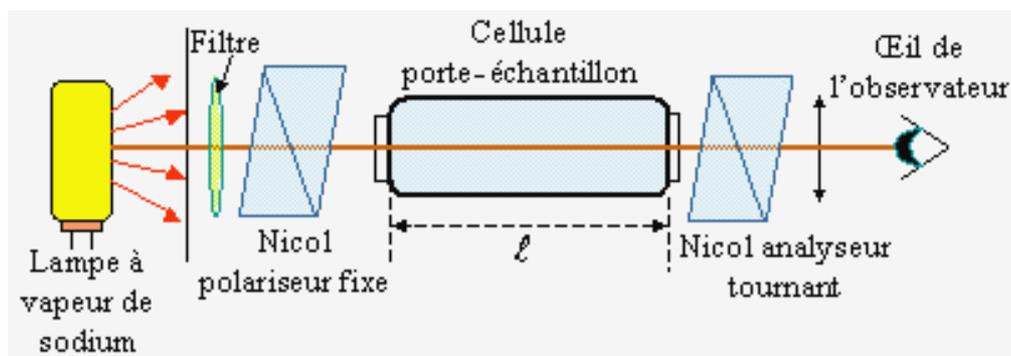
II.4.2.3. Activité optique

Toutes les propriétés physiques classiques (température de fusion et d'ébullition, masse volumique, solubilité, etc.) de deux énantiomères sont identiques. Ils ont également les mêmes caractères chimiques, sauf parfois à l'égard d'une autre molécule chirale.

La seule propriété permettant de distinguer deux énantiomères est l'action d'une solution de chacun d'eux sur la lumière polarisée.

La solution d'un énantiomère dévie la lumière polarisée d'un angle $+\alpha$. La solution de l'autre énantiomère, à la même température et à la même concentration, dévie la lumière polarisée d'un angle $-\alpha$.

Lorsque la déviation du plan de polarisation de la lumière polarisée est vers la droite ou (α est positif), l'énantiomère est dit : dextrogyre ou (d) ou (+). Dans le cas contraire, il est lévogyre ou (l) ou (-). D'où leurs noms isomères optiques ou inverse optique. On dit alors que la substance est optiquement active ou chirale.



Pour chacun des deux énantiomères d'une molécule chirale, on définit un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_{\lambda}^T$ donnée par la loi de Biot :

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

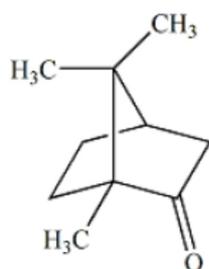
α : angle de rotation optique observée ou le pouvoir rotatoire de la solution (en degrés).

l : longueur de la cuve contenant la solution (en dm).

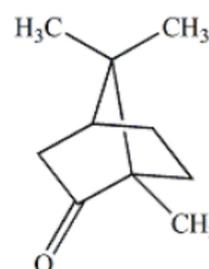
C : concentration de la solution (en g/mL).

T : température (°C).

$[\alpha]$ est le pouvoir rotatoire spécifique qui dépend lui-même de la température, de la longueur d'onde utilisée, et du solvant notamment (on donne souvent dans les tables ce pouvoir rotatoire spécifique à 20 °C et pour la longueur d'onde de la raie jaune du sodium à 589,3 nm).



Pouvoir rotatoire du (R)-camphre = + 44.26°



Pouvoir rotatoire du (S)-camphre = - 44.26°

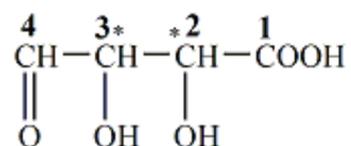
- ✓ *Un mélange en concentrations égales de deux énantiomères est appelé un racémique.*
- ✓ Un mélange 50-50 des deux énantiomères (un racémique) a un pouvoir rotatoire nul et est optiquement inactif. En d'autres termes, il ne dévie pas la lumière polarisée.

II.4.3. Molécules comportant plusieurs C*

La **diastéréoisomérisation** est due à la présence de deux (ou plus) C* dans une molécule. De telles molécules sont fréquentes dans la nature et notamment dans les composés naturels : sucres, acides aminés...

- ✓ *Si la molécule contient n carbones asymétriques le nombre maximal de stéréoisomères possibles est 2ⁿ.*

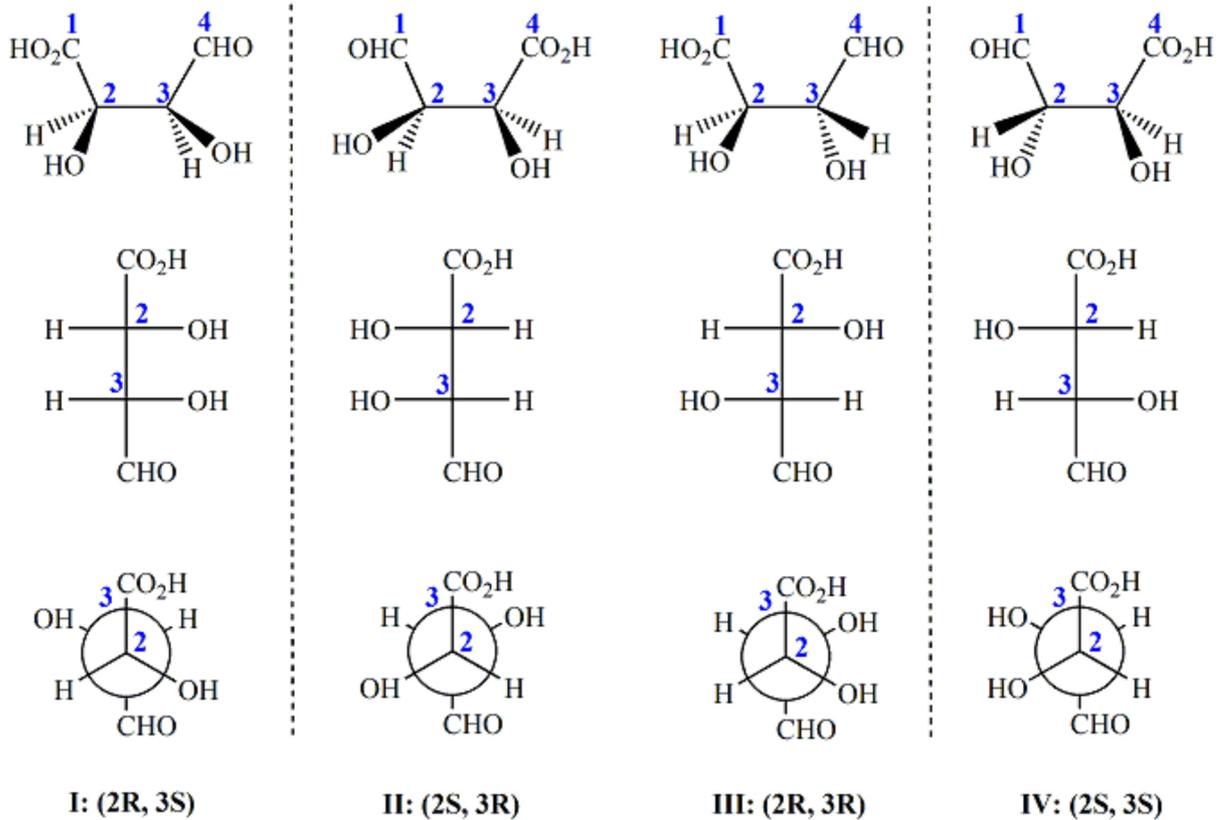
Exemple :



Deux carbones asymétriques C2* et C3* → quatre stéréoisomères. Le classement des quatre substituants de chaque C* (règles CIP) :

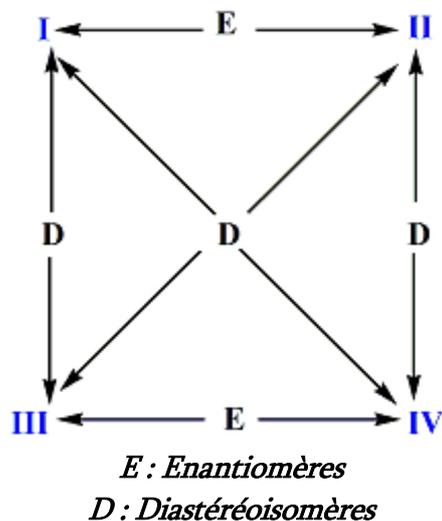


Les quatre stéréoisomères possibles sont : (2R, 3R); (2S, 3S); (2R, 3S); (2S, 3R).



✓ (I, II) et (III, IV) sont des couples d'énantiomères.

✓ Les stéréoisomères de chacun des couples suivants : (I, III) ; (I, IV) ; (II, III) et (II, IV) diffèrent l'un de l'autre par la configuration absolue d'un seul C*. Ils forment des couples de diastéréoisomères. Deux diastéréoisomères ont des propriétés physiques et chimiques différentes. Leur mélange équimolaire est optiquement actif. Leur séparation se fait par les méthodes classiques (distillation, recristallisation,...).



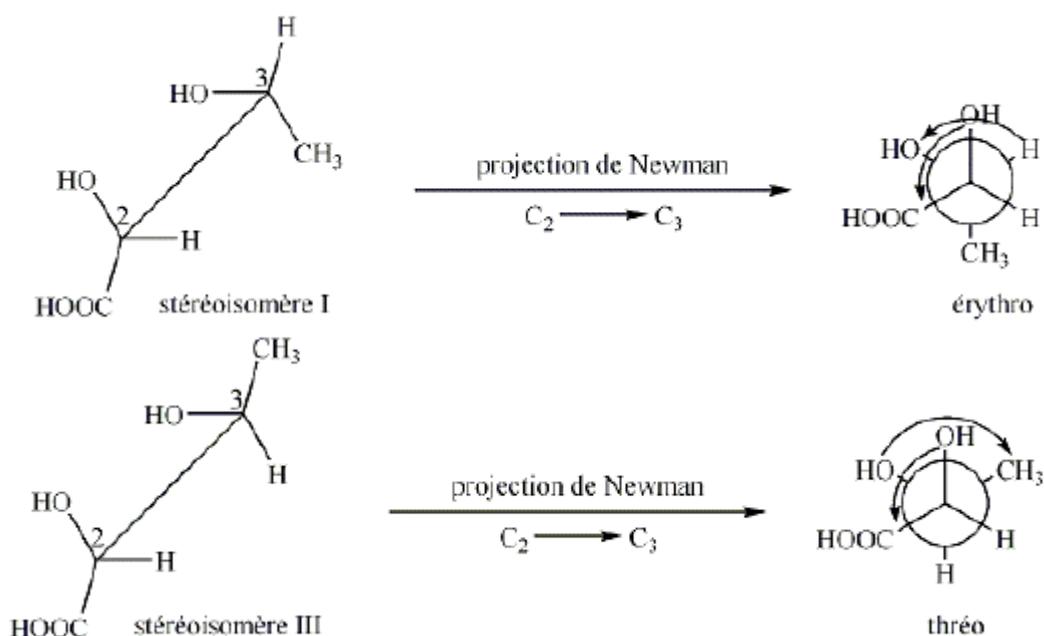
- ✓ La distinction entre énantiomères et diastéréoisomères est donc de nature géométrique.
- ✓ Les énantiomères ont mêmes propriétés physicochimiques. Cela veut dire qu'ils auront même points de fusion, même points d'ébullition, même propriétés de dissolution dans les solvants, etc. D'autre part, les diastéréoisomères ont des propriétés physicochimiques différentes.

II.5. Nomenclature érythro et thréo

Pour désigner les diastéréoisomères, les chimistes emploient souvent une nomenclature particulière qui, bien ne faisant pas partie de la nomenclature internationale, elle est universellement utilisée.

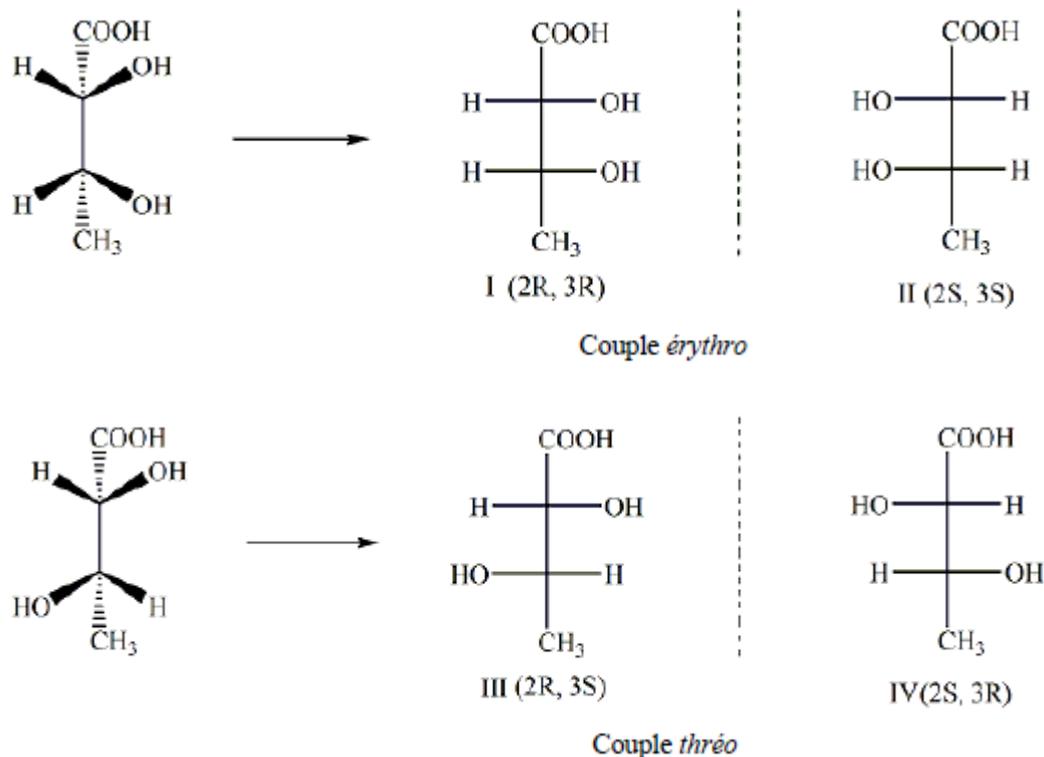
II.5.1. Selon la projection de Newman

On regarde la molécule dans l'axe $C^*n \rightarrow C^{*n+1}$ ou $n-1$, puis on projette dans le plan de la feuille. On classe sur chaque C^* les substituants par ordre décroissant selon les règles de Cahn-Ingold-Prelog. Si les sens de rotation sont identiques sur chaque C^* , le composé est dit « *érythro* », s'ils sont de sens opposé le composé est dit « *thréo* ».



II.5.2. Selon la projection de Fischer

Quand les substituants identiques se trouvent du même côté de la chaîne carbonée, les composés sont dits *érythro*. Si par contre ces substituants se trouvent de part et d'autre de la chaîne carbonée, ils sont dits *thréo*.



- ✓ Les composés *érythro* et *thréo* sont deux diastéréoisomères, chacun dédoublable en deux énantiomères. L'énantiomère du *thréo* est *thréo*, et l'énantiomère de l'*érythro* est *érythro*.
- ✓ Pour déterminer la configuration absolue R ou S d'un C*, il faut regarder dans l'axe (C* → substituant le moins prioritaire) et non dans l'axe C*n → C*n+1 ou n-1, les sens de rotation ne sont pas nécessairement les mêmes.
- ✓ Pour déterminer la nomenclature *érythro-thréo*, il n'est pas nécessaire de connaître les configurations absolues.

II.6. Nomenclature méso

Le composé *méso* est un cas particulier du composé *érythro*. Le composé « *méso* » est achiral, même s'il possède des carbones asymétriques, il n'a pas d'action sur la lumière polarisée (optiquement inactif). Un composé « *méso* » est identifié par la présence d'un plan de symétrie.



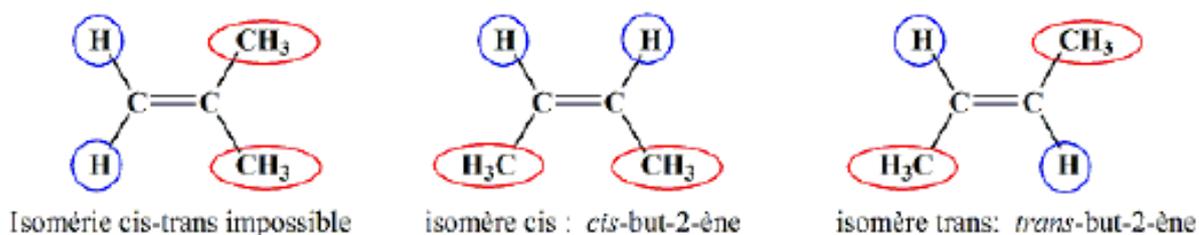
Dans le composé I, il y a deux carbones asymétriques, mais il n'y a pas de plan de symétrie, donc pas de composé *méso*. Dans le composé II, il y a un plan de symétrie (et deux carbones asymétriques), donc le composé est *méso*.

II.6. Stéréoisomérisme géométrique

II.6.1. Isomérisme *cis-trans*

L'isomérisme *cis-trans* est une des stéréoisomérismes. Dans ce type d'isomérisme, on spécifie la disposition des substituants par rapport à la double liaison dans le cas des alcènes.

- ✓ Si les substituants se trouvent de part et d'autre, on dit alors que l'alcène est : *trans*.
- ✓ S'ils sont du même côté, on dit alors que l'alcène est : *cis*.
- ✓ *Cis* signifie «du même côté» et *trans* signifie «à travers».
- ✓ L'isomérisme *cis-trans* requiert que les deux carbones de la double liaison soient substitués, respectivement.

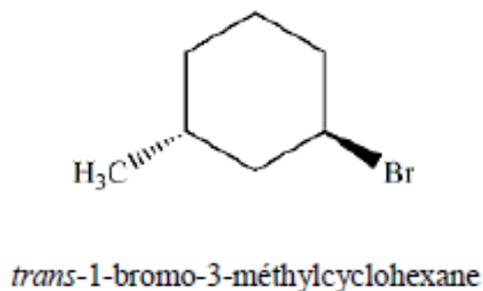
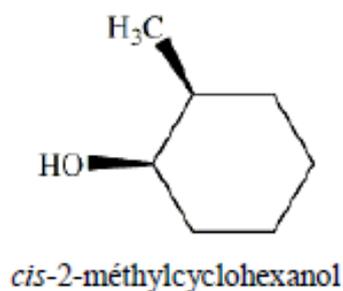


✓ L'isomère *trans* est plus stable que le *cis* :



II.6.2. Isomérisie cyclanique

L'appellation *cis-trans* est utilisée surtout pour les cycles. Par analogie à l'isomérisie géométrique, ces isomères sont encore identifiés «*cis*» et «*trans*» selon que les substituants prioritaires, définis par les règles de CIP sont situés du même côté (*cis*) ou de part et d'autre (*trans*) du plan moyen du cycle.

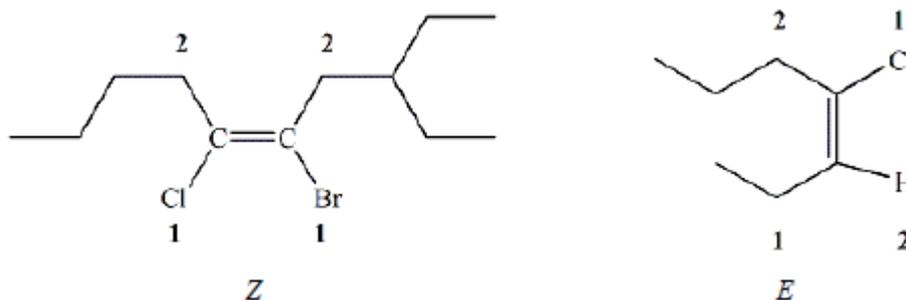


II.6.3. Nomenclature E, Z

II.6.3.1. Cas des alcènes

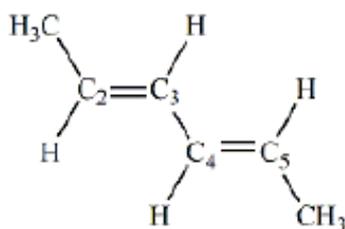
On utilise la nomenclature *E* et *Z* à la place de *cis* et *trans* pour les alcènes tri-substitués ou tétra-substitués. Pour ce faire, il faut suivre les règles :

- ✓ Déterminer les priorités de chaque groupe (règles CIP) porté par la double liaison.
- ✓ Classer les premiers atomes des substituants par ordre décroissant de leur numéro atomique.
- ✓ Plus grand est le numéro atomique, plus grande est la priorité. $\text{Br} > \text{Cl} > \text{O} > \text{N} > \text{C} > \text{H}$.
- ✓ *E* de l'allemand « *entgegen* » (signifie opposé) = de part et d'autre de la double liaison.
- ✓ *Z* de l'allemand « *Zusammen* » (signifie ensemble) = du même côté de la double liaison.



II.6.3.2. Cas des polyènes

Chaque double liaison est caractérisée par son isomérisation. Pour l'exemple au-dessous (hexa-2,4-diène), On peut l'écrire (2*E*, 4*E*)- hexa-2,4-diène :



Le composé qui suit ne présentant qu'une seule possibilité d'isomérisation géométrique sur la double liaison C₃-C₄ sera appelé le (4*E*)-penta-1,3-diène.

II.7. Exercices

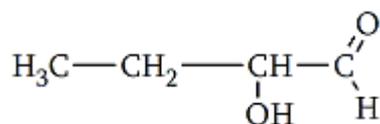
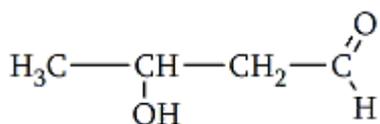
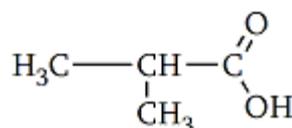
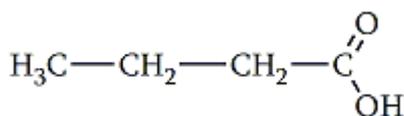
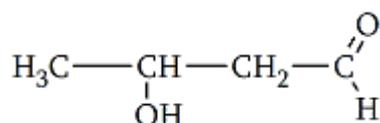
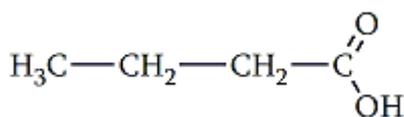
Exercice II-01

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

- 1) C_5H_{12} 2) C_5H_{10} 3) C_5H_8 4) C_2H_4O 5) $C_2H_4O_2$ 6) $C_4H_{10}O$ 7) $C_3H_6Br_2$

Exercice II-02

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



Exercice II-03

Soit la formule brute $C_6H_7BrO_2$

- 1) Déterminer le nombre d'insaturations.
- 2) Donner :
 - a. 02 isomères de chaîne
 - b. 02 isomères de fonction
 - c. 02 isomères de position

Exercice II-04

Ecrire les formules développées de tous les isomères possibles des composés suivants :

- 1) $C_3H_6F_2$
- 2) C_3H_9N

Exercice II-05

Représentez et nommez tous les isomères de constitution de formule moléculaire suivante (calculez le nombre d'insaturation de chaque molécule) :

- 1) C_3H_4
- 2) C_4H_6
- 3) C_2H_5N
- 4) $C_4H_{10}O$
- 5) C_3H_6O
- 6) C_3H_9N

Exercice II-06

Ecrire et nommer les formules semi-développées des composés de formule brute C_3H_6O . Se limiter aux formules ayant des liaisons carbone-carbone simples.

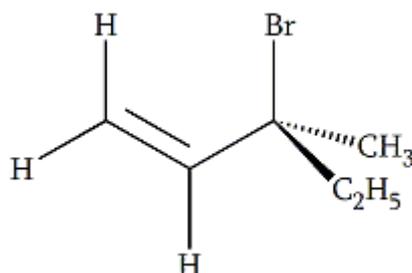
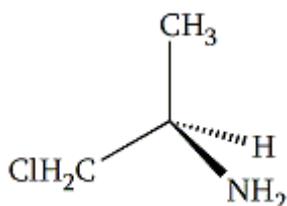
Exercice II-07

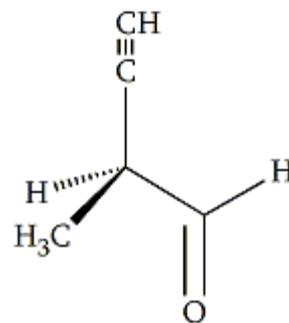
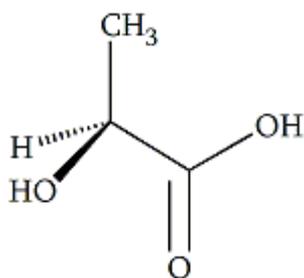
Selon les règles séquentielles de Cahn-Ingold-Prelog, quel est l'ordre de priorité des substituants suivants ?

- | | | | |
|-------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| (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-08

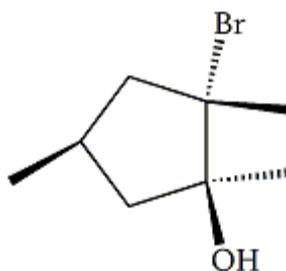
Déterminer les descripteurs stéréochimiques R ou S des carbones asymétriques des molécules suivantes :





Exercice II-09

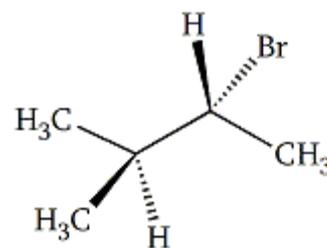
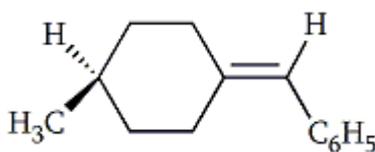
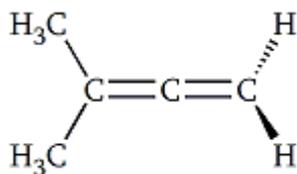
1) On considère le bromoalcool cyclique suivant :



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

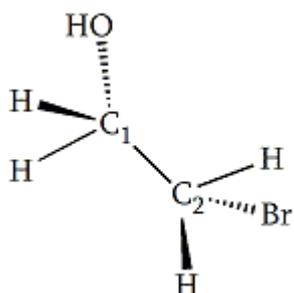
b. Combien cette molécule possède-t-elle de stéréoisomères de configuration ? Justifier.

2) Les molécules suivantes sont-elles chirales ?



Exercice II-10

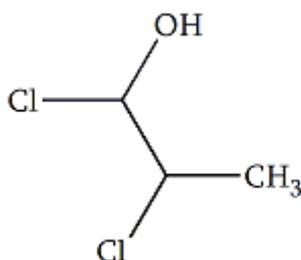
On donne la représentation de Cram de la molécule suivante :



- 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-11

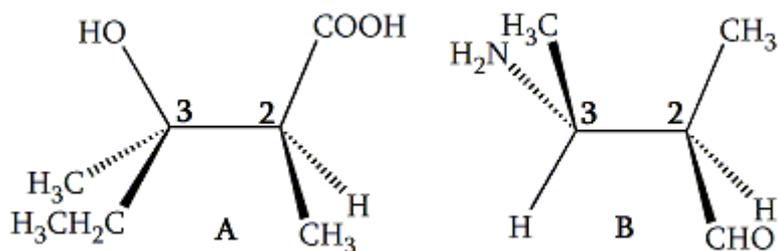
On donne la molécule suivante :



- 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.

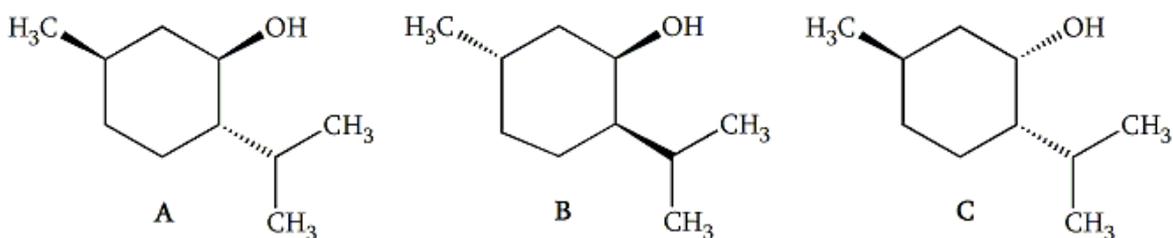
Exercice II-12

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



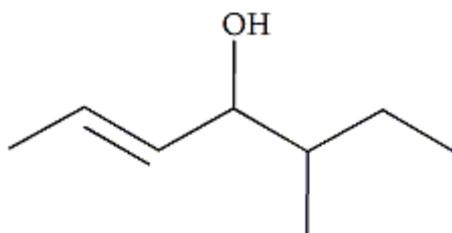
Exercice II-13

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



Exercice II-14

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



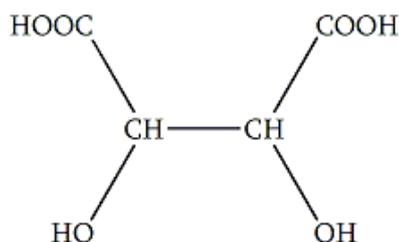
Exercice II-15

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-16

Soit la molécule suivante :

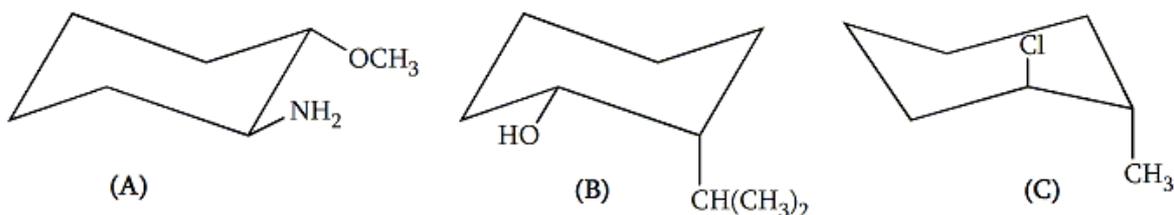


- 1) Représenter les carbones asymétriques par un astérisque.
- 2) Représenter en Cram, en projection de Newman et de Fischer les différentes configurations correspondantes à la molécule.
- 3) Attribuer la configuration de chaque carbone asymétrique. Distinguer les inverses optiques, les diastéréoisomères, et les mélanges racémiques.
- 4) Combien ce composé possède-t-il de formes actives sur la lumière polarisée. Expliquer.

Exercice II-17

Pour chacun des dérivés suivants du cyclohexane :

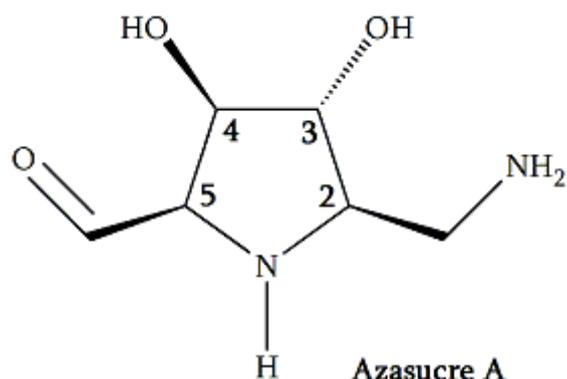
- 1) Préciser si les deux substituants sont en configuration cis ou trans.
- 2) Indiquer si la molécule se trouve dans sa conformation la plus stable. Si cette dernière réponse est « non », effectuer le basculement adéquat sur le cycle et représenter la conformation la plus stable.
- 3) Représenter le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



Exercice II-18

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. A 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-19

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.

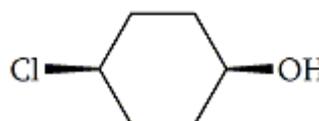
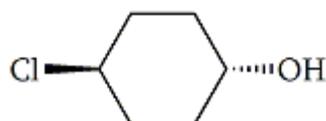
b. Calculer le pouvoir rotatoire α des deux solutions suivantes, contenant un mélange des deux alanines placées dans une cuve de longueur $\ell = 2$ dm :

▪ *Solution 1* : (R)-alanine ($[\alpha]_D^{20} = -8,5^\circ$; $C_1 = 0,1\text{g/mL}$) + (S)-alanine ($[\alpha]_D^{20} = +8,5^\circ$ $C_2 = 0,2\text{g/mL}$)

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

Exercice II-20

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



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.

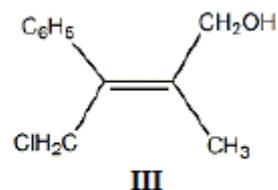
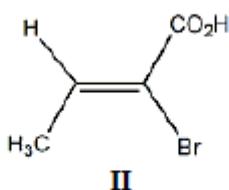
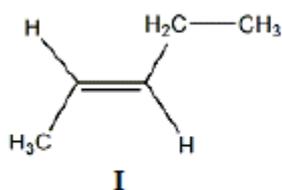
b. La molécule est-elle chirale ? Justifier votre réponse.

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).

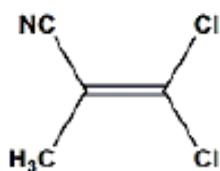
Exercice II-21

1) Nommer les molécules suivantes :



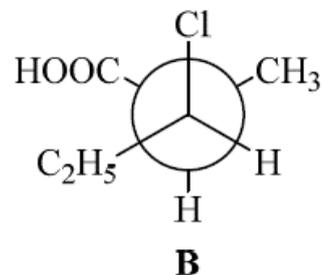
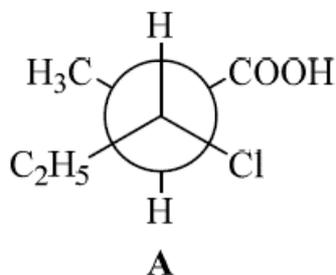
2) Atribuer la configuration Z et E à chaque molécule tout en justifiant.

3) La molécule suivante présente-elle une configuration Z/E ? Justifier votre réponse.



Exercice II-22

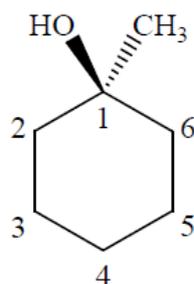
Soient les molécules suivantes :



Quelle relation de stéréoisomérisie existe-il entre les deux structures **A** et **B** ? Justifier.

Exercice II-23

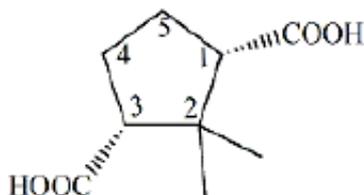
Soit la molécule suivante :



- 1) Dessiner les deux conformères chaise en équilibre de cette molécule.
- 2) Quel est le conformère le plus stable ?
- 3) Cette molécule est-elle chirale ? Justifier.

Exercice II-24

On considère la molécule **A** de formule ci-dessous :



- 1) Identifier les carbones asymétriques dans la structure par des astérisques (*).
- 2) La molécule **A** est-elle chirale ? Justifier votre réponse.
- 3) Combien de stéréoisomères de configuration à priori peut-on associer à cette formule ? Justifier.
- 4) Représenter en projection de CRAM tous ces stéréoisomères en donnant la configuration absolue des carbones asymétrique et en précisant les liens e

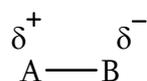
Chapitre III
Effets électroniques

Les effets électroniques influent sur les réactions chimiques. Ils peuvent stabiliser une molécule, rendre un composé moins volatil, rendre une molécule plus susceptible de réagir de la manière souhaitée ou encore affecter l'acidité ou la basicité d'une molécule donnée. Le fait de comprendre les facteurs impliqués dans le déséquilibre électronique (changement de la densité électronique) est essentiel pour comprendre les mécanismes d'une réaction chimique, prédire ses produits et même prédire le comportement des molécules organiques vis-à-vis l'attaque d'une autre molécule.

III.1. Définition

L'effet inductif fait référence au phénomène dans lequel un dipôle permanent apparaît dans une molécule donnée en raison du partage inégal des électrons de liaison dans la molécule. Cet effet ne peut avoir lieu que pour les liaisons sigma.

L'effet inductif est en relation directe avec l'électronégativité. Dans une liaison covalente entre deux atomes d'électronégativités différentes, l'atome le plus électronégatif attire la densité électronique vers lui-même, provoquant ainsi les charges δ^+ et δ^- du dipôle de liaison.



δ^- représente une charge formelle négative et δ^+ représente une charge formelle positive. La polarisation de la liaison induit un déplacement d'électrons le long de la liaison σ : c'est l'effet inductif. En d'autres termes, l'effet inductif est la transmission de la polarité d'une liaison σ par des groupements d'atomes.

L'effet sur la densité électronique dans une partie d'une molécule est fortement dû à des groupements électroattracteurs ou donneurs d'électrons ailleurs au sein de la même molécule.

III.2. Types d'effet inductif

Il y a deux types d'effet inductif :

III.2.1. L'effet (-I)

Aussi connu par l'effet inductif attracteur, causé par les atomes ou groupements d'atomes qui montrent une électronégativité supérieure à celle du carbone et qui ont pour effet l'apparition d'une charge positive δ^+ qui se transmet le long de la chaîne.

Exemple: F⁻, Cl⁻, Br⁻, OH⁻, NH₂⁻, CN⁻, NO₂⁻.

III.2.2. L'effet (+I)

Aussi connu par l'effet inductif donneur, observé pour les atomes ou groupements d'atomes qui présentent une électronégativité inférieure à celle du carbone et qui ont cette tendance de donner ou céder des électrons.

Cet effet a pour effet de stabiliser les charges positives.



Exemple : Les métaux (Na, Mg, ...), les groupements alkyles (CH₃, C₂H₅, (CH₃)₃C, ...)

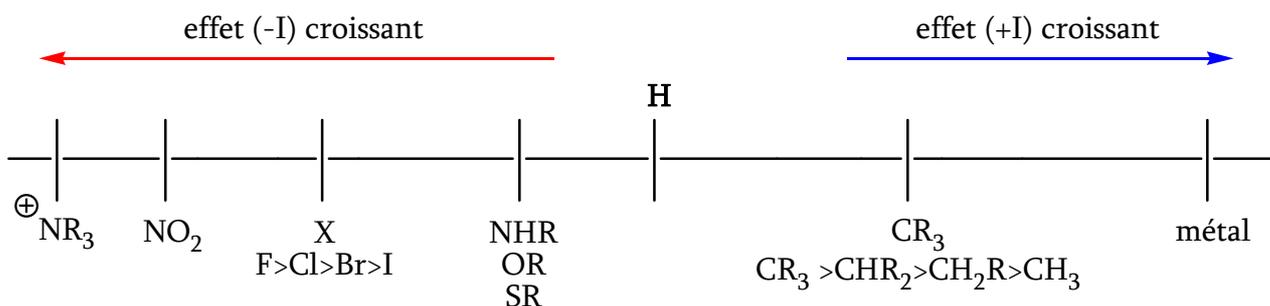


Figure III.1. Classement des effets inductifs.

Tableau III.1. Classement des groupements à effet donneur et attracteur.

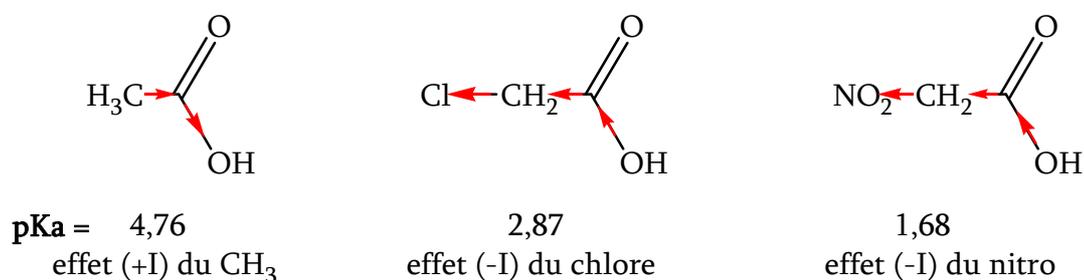
Effet Inductif Donneur (+I)	Effet Inductif Attracteur (-I)		
O^- ; CO_2^- ; CR_3 ; CHR_2 ; CH_2R ; CH_3	NR_3	CO_2H	OR
	SR_2^+	F	COR
	NH_3^+	Cl	SH
	NO_2	Br	SR
	SO_2R	I	OH
	CN	OAr	$\equiv C-R$
	SO_2Ar	CO_2R	Ar
			$=CH-R$

R : Alkyle

III.3. Rapport entre effet inductif et pKa

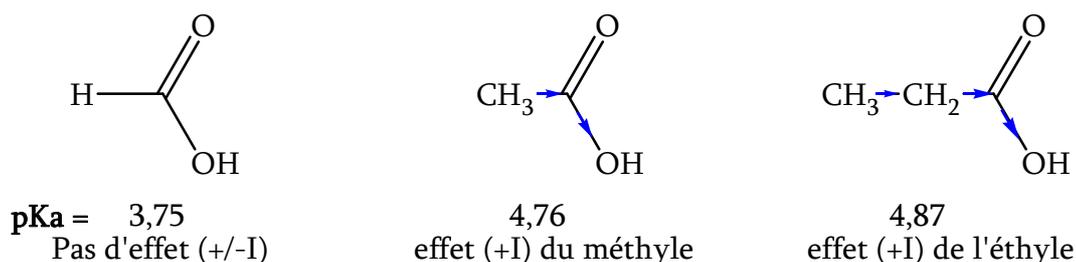
La notion d'acidité est directement liée à la possibilité de céder un proton H^+ . Plus le proton est facile à céder, plus l'acidité augmente. Donc, un groupement attracteur, à effet $-I$, attire le doublet électronique et induit un moment dipolaire le long de la chaîne. Ceci rend l'oxygène, déjà avide d'électron (très électronégatif), de plus en plus attirant envers du doublet de la liaison O-H. Par la suite, la polarisation de la liaison O-H augmente davantage et la liaison sera d'autant plus fragile et facile à casser, et le composé sera donc plus acide.

Exemple :



Ceci peut être traduit par la diminution de la valeur du pKa et l'augmentation de l'acidité. Plus l'effet inductif (-I) est fort, plus le proton est labile (plus acide c.à.d. partira facilement).

Par ailleurs, un groupement donneur augmente l'effet inductif (+I), renforce ainsi la liaison O-H et le départ du proton sera plus difficile. Ceci aura pour effet la diminution de l'acidité et l'augmentation de la valeur du pKa.



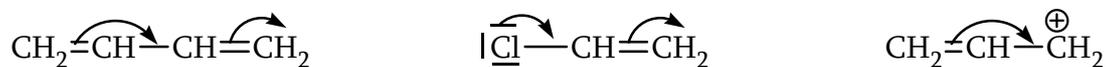
III.4. Effet mésomère

III.4.1. Définition de l'effet mésomère

Il est défini comme étant l'effet donneur ou attracteur d'électrons attribué à un substituant par délocalisation d'électrons p ou π , et qui peut être visualisé et décrit par diverses formes canoniques (structures de Lewis) tout en imposant certaines positions aux électrons. Il est symbolisé par M.

L'effet mésomère (M) se propage facilement sur le squelette moléculaire par conjugaison, et est une propriété de pouvoir céder ou accepter un doublet d'électrons.

Exemple :



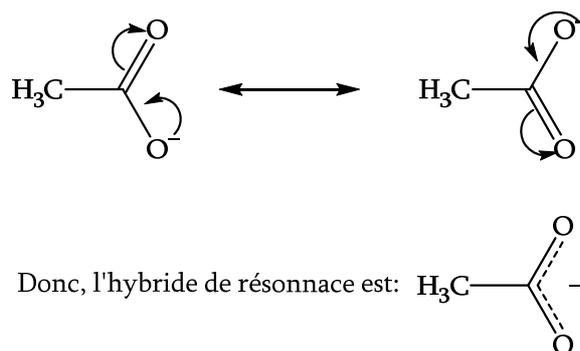
III.4.2. Théorie et principes de la mésomérie

On peut passer d'une forme mésomère à l'autre :

- ✓ par le seul mouvement des électrons sans changer la position des atomes ;
- ✓ en conservant la charge globale ;
- ✓ en conservant le nombre de paires d'électron.

- ✓ Chaque structure doit correspondre à une véritable structure de Lewis et les atomes doivent être coplanaires.
- ✓ Chaque forme limite n'a ni de réalité physique ni d'existence indépendante, mais une écriture statique pour représenter un système dynamique. La molécule réelle est un hybride de résonance.

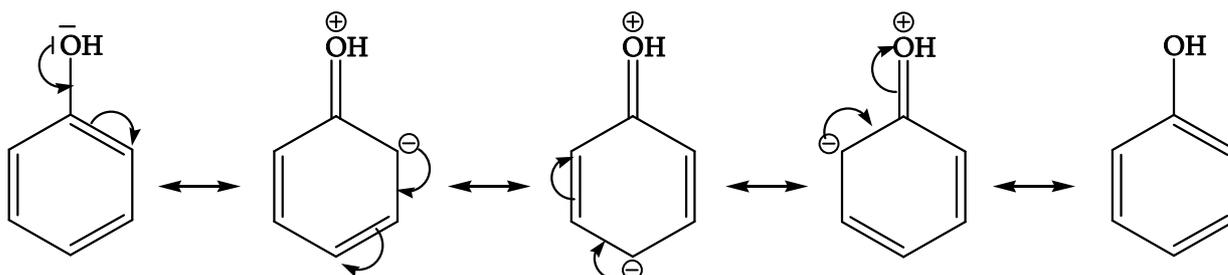
Exemple :



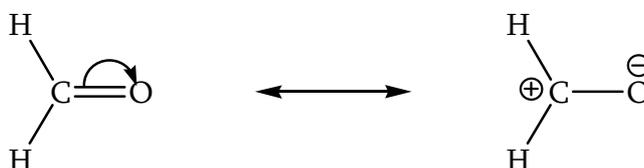
Remarque : La mésomérie ou la résonance dans une molécule donnée a pour conséquence une augmentation significative de sa stabilité par rapport à la même molécule considérée arbitrairement comme non résonnante.

Cette différence de stabilité s'exprime de manière quantitative par l'énergie de résonance. Plus cette énergie est élevée, plus la molécule est stable.

Exemple :



On dit que la molécule du phénol possède quatre formes mésomères ou de résonance ou encore formes limites.



Pour le formaldéhyde, on dit que la molécule possède deux formes mésomères ou de résonance.

Plus le nombre de formes limites est important, plus la délocalisation électronique sur les différents atomes constitutifs d'une molécule est importante et ceci conduit à une dispersion importante des charges et donc à la stabilité de la molécule (énergie faible ou basse).

Il en résulte que l'énergie de stabilisation d'une molécule est d'autant plus élevée que cette molécule possède un plus grand nombre de formes limites.

III.4.3. Types d'effet mésomère

Selon le type des groupements, on peut définir deux types d'effet mésomère.

III.4.3.1. Effet mésomère donneur

Noté (+M) pour les groupements donneurs d'électrons : alcoolate (RO^-) ; les halogènes ; alcool (OH) ; éther (ROR) ; et thioéther (RSR).

On remarquera que ces groupements sont les mêmes que ceux caractérisés par un effet inductif (-I). A cause de cet effet, la densité électronique sur le reste de l'entité moléculaire augmente.

III.4.3.2. Effet mésomère attracteur

Noté (-M) pour les groupements attracteurs d'électrons : nitro (NO_2) ; cyano ($\text{C}\equiv\text{N}$) ; aldéhyde (C-OH) ; cétone (C=O) ; acide carboxylique (COOH); et ester (CO_2R).

Cet effet cause une diminution de la densité électronique sur le reste de l'entité moléculaire.

Il est intéressant de noter que la substitution est dirigée vers les positions ortho et para plutôt que vers la position méta. Cela peut être expliqué par le fait que la densité électronique est augmentée aux positions ortho et para en raison de l'effet + M des halogènes.

III.4.4. Effet mésomère et acidité

D'une manière générale, un groupement à effet mésomère attracteur (-M) augmente l'acidité. Par contre, un groupement à effet mésomère donneur (+M) la diminue. On sait bien que :

- ✓ Plus la liaison O-H est riche en électrons et plus sa rupture sera difficile, donc plus le pKa sera élevé.
- ✓ En revanche, plus cette liaison est pauvre en électrons et donc elle est fragile et sa rupture sera plus facile, par la suite le pKa sera faible.

Par exemple, dans le cas du phénol, on remarque que si l'on place un groupement électroattracteur sur le phényle, la valeur de pKa diminuera (acidité plus forte). Alors qu'un groupement électrodonneur sur le phényle augmente la valeur du pKa (acidité faible).

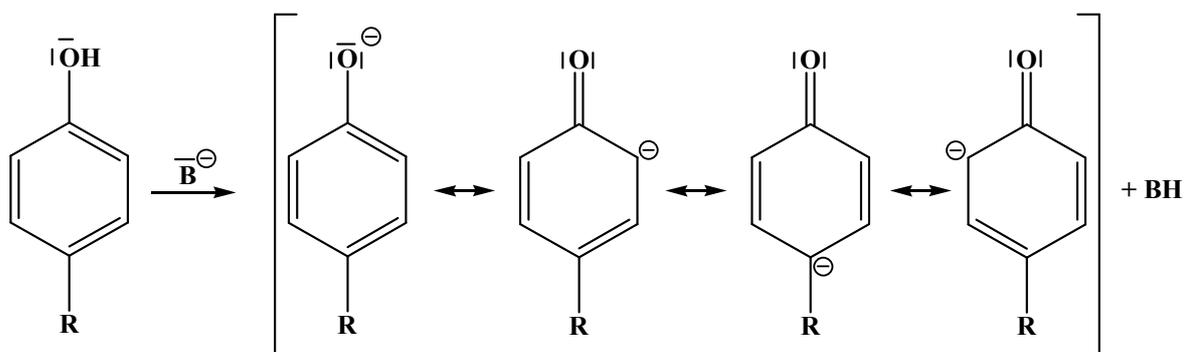
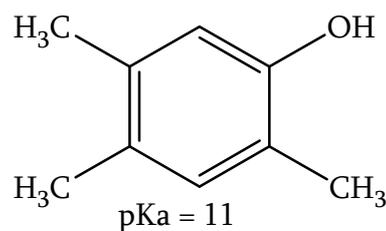
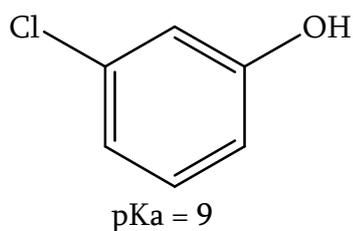
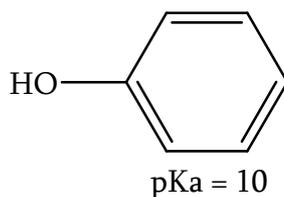
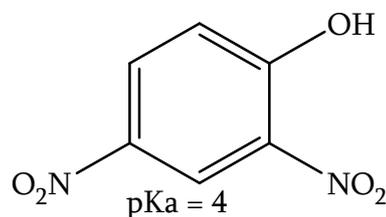
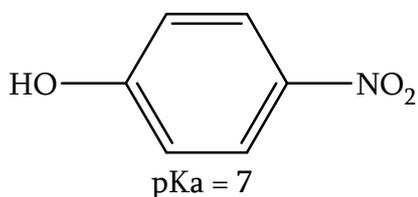


Tableau III.3. Relation entre pKa et les groupements à effet mésomère et effet inductif.

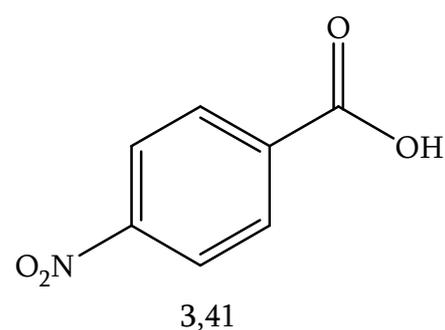
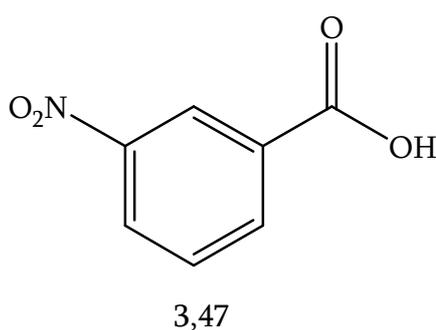
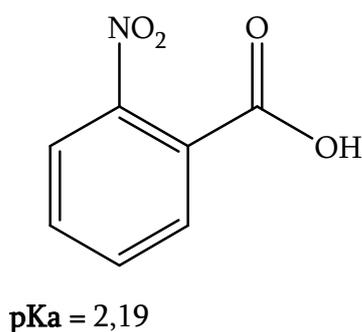
R	NH ₂	OMe	CH ₃	H	COCH ₃	CN	NO ₂	+NH(CH ₃) ₃
pKa	11,2	10,86	10,25	9,89	8,79	8,56	8,24	8,08
Effet	+M	+M	+I		-M	-M	-M	-I

De plus, plus le nombre de groupements attracteurs est important sur le noyau benzénique, plus le pKa diminue et l'acidité augmente. D'autre part, plus le noyau benzénique porte de groupements donneurs, plus le pKa augmente et l'acidité diminue.

Exemples :



Le même raisonnement peut être appliqué pour les acides carboxyliques illustrés ci-dessous :



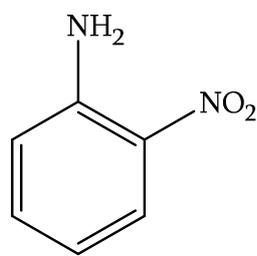
Ici, il s'agit de l'acide benzoïque qui a pour substituant un groupement nitro à différentes positions à savoir ; ortho, méta et para. On remarque pour cette série que plus le groupement nitro est proche du groupement de l'acide carboxylique plus l'effet

mésomère attracteur exercé est important. Cela a pour effet l'augmentation de l'acidité et la diminution de la valeur du pKa.

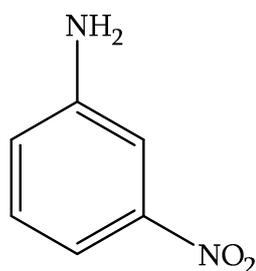
III.4.5. Effet mésomère et basicité

Les amines sont des bases de Lewis. Leur basicité est due au doublet électronique non liant (libre) de l'atome d'azote. Plus ce doublet est disponible (n'est pas délocalisé ou en conjugaison) plus la basicité augmente. En d'autres termes, celle qui présente le moins de formes limites est la plus basique (le doublet libre est moins délocalisé). Par contre, la molécule qui a le plus de formes mésomères et donc la plus stable et par suite est celle la plus acide.

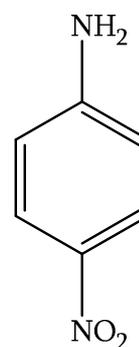
Exemple :



pKa = -0,28



2,47



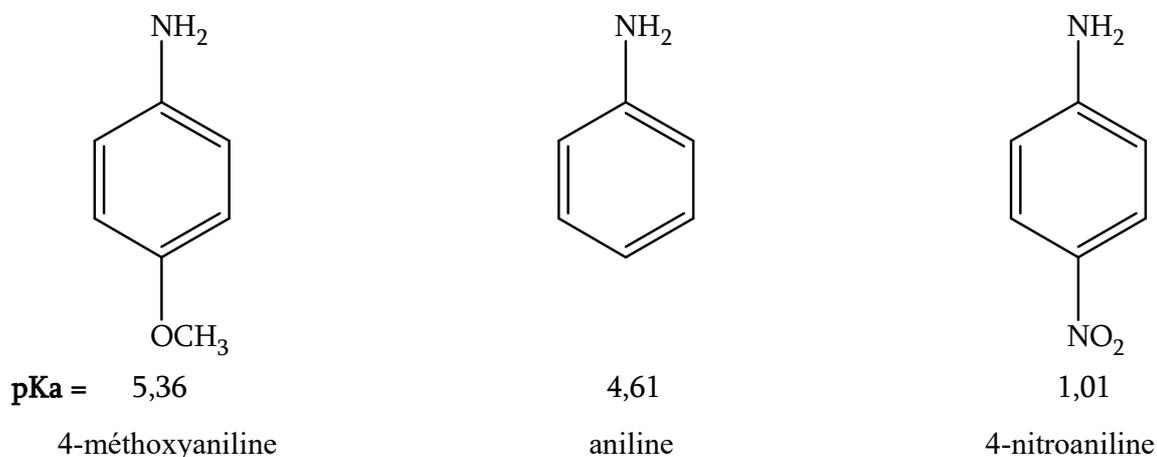
1,01

Dans cet exemple, la *m*-nitroaniline est la plus basique et la *p*-nitroaniline est la plus acide. Ceci peut être expliqué par le fait que la *m*-nitroaniline possède le moins de formes limites et la *p*-nitroaniline présente le plus de formes limites (le doublet de l'azote est plus délocalisé).

Cependant, cette basicité peut être influée par la nature des groupements directement liés à l'atome d'azote qui ont pour effet l'augmentation ou la diminution de sa densité électronique. Ainsi, un groupement électrodonneur (effet +M) augmente la basicité des amines, alors qu'un groupement attracteur d'électron (effet -M) la diminue.

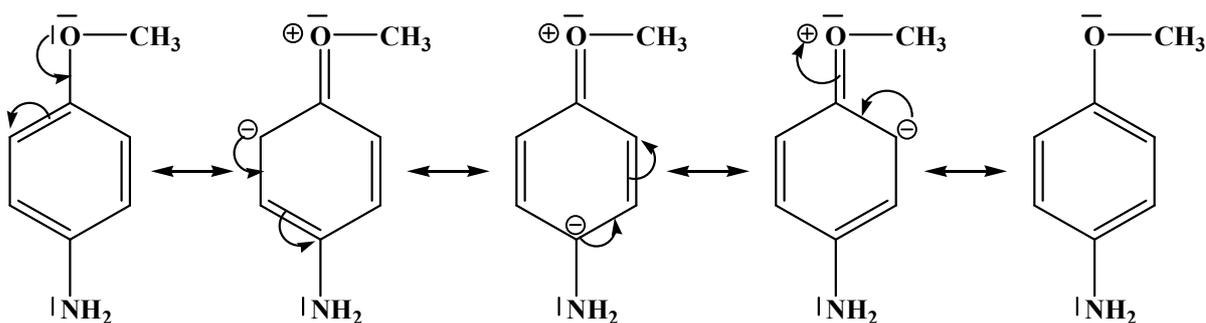
La présence du groupement méthoxy (-O-CH₃) qui est un groupement à effet mésomère donneur (+M) augmente la densité électronique du noyau aromatique et « renforce »

donc le doublet libre de l'atome d'azote, la basicité de la fonction amine ($-NH_2$) augmente, alors son pK_a sera supérieur à celui de l'aniline $C_6H_5-NH_2$.



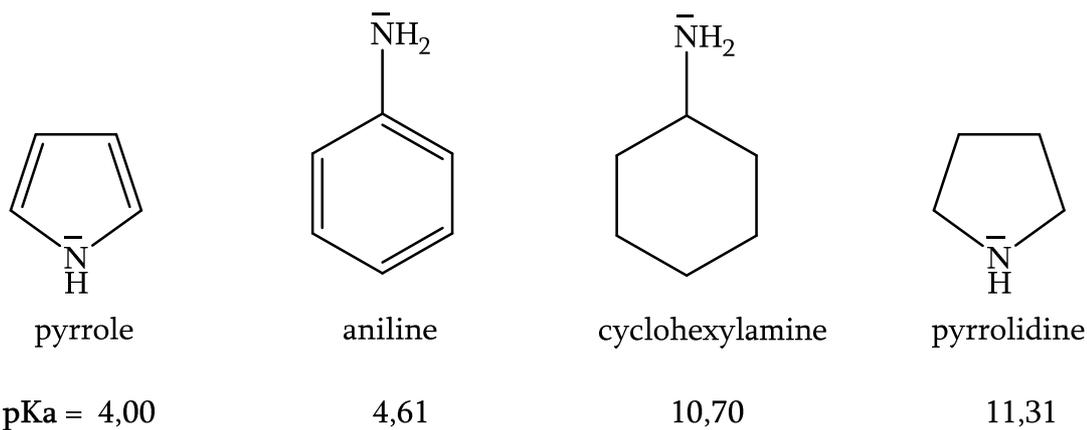
Par ailleurs, la présence du groupement nitro (NO_2) qui est un groupement à effet mésomère attracteur ($-M$) diminue la densité électronique du noyau aromatique et « affaiblie » le doublet libre de l'atome d'azote, la basicité de la fonction amine ($-NH_2$) donc diminue et son pK_a sera inférieur à celui de l'aniline $C_6H_5-NH_2$.

Pour bien comprendre cela, on choisit comme exemple les formes limites du 4-méthoxyaniline.



Le doublet de l'azote est bien renforcé, donc la basicité augmente et par la suite le pK_a augmente aussi.

Par contre, une base sera d'autant plus faible que son doublet sera engagé dans une délocalisation :



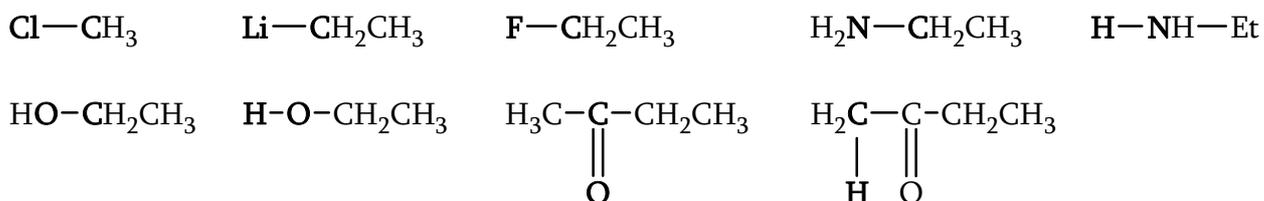
Le doublet de l'atome d'azote participe à la délocalisation du noyau : pyrrole et aniline sont moins basiques (plus acides) que la cyclohexylamine et la pyrrolidine.

Plus il n'y a pas de résonance possible, plus le doublet d'électrons sur l'azote sera plus localisé et plus disponible, c.-à-d. la molécule est plus basique.

III.5. Exercices

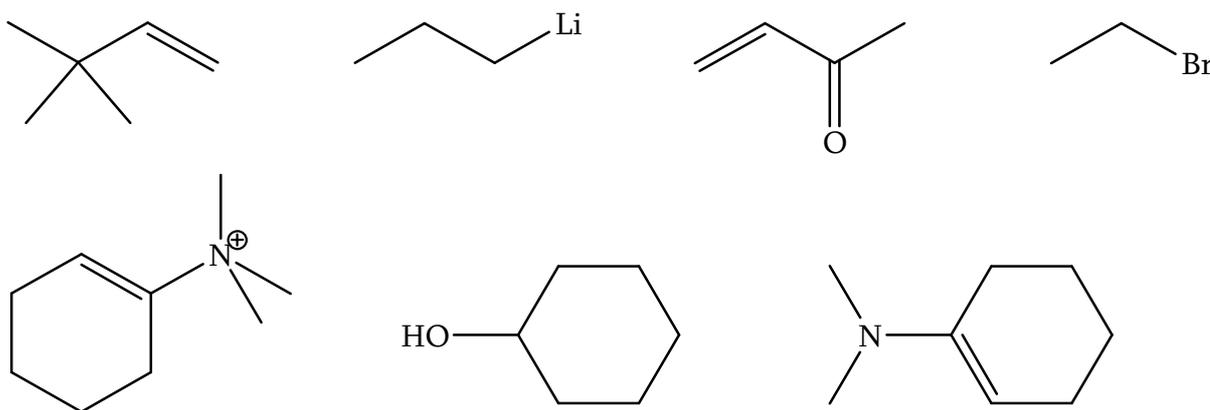
Exercice III-01

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

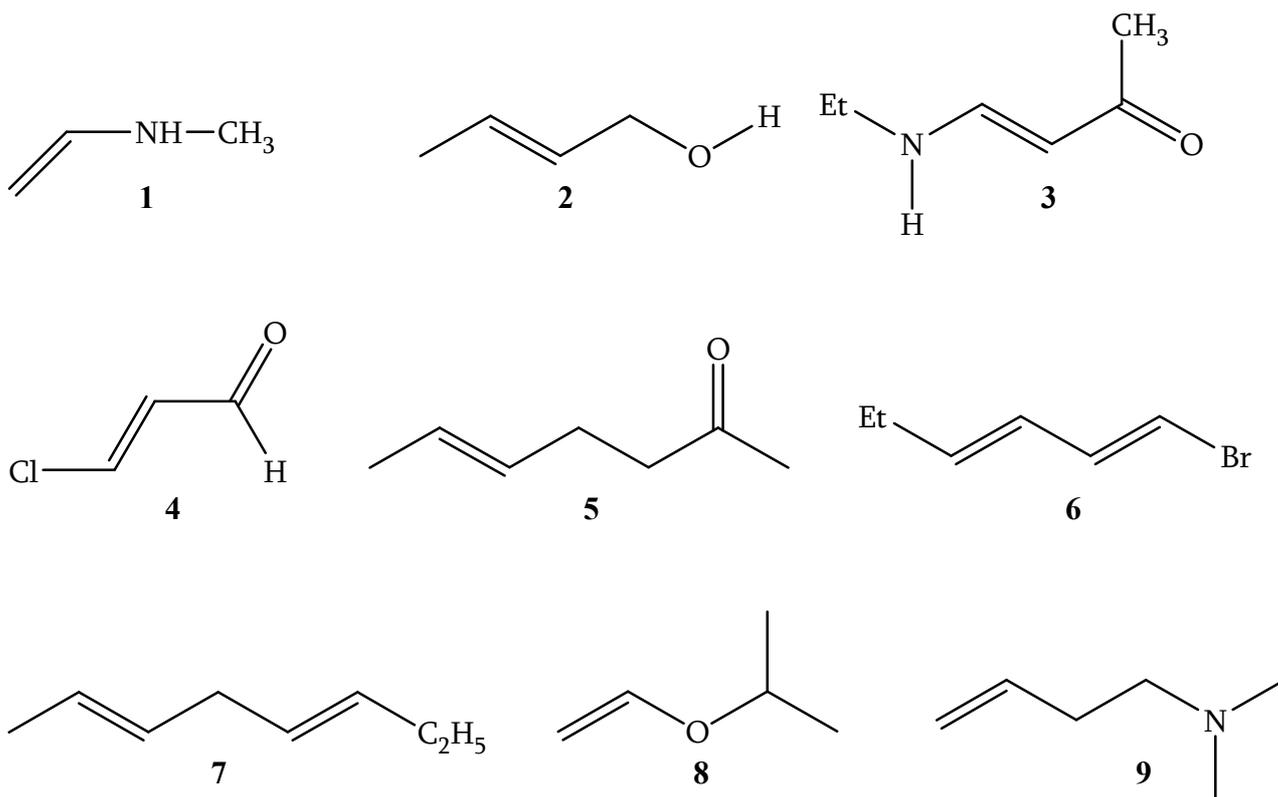
Indiquer pour chacune des molécules suivantes la nature de l'effet électronique.



Exercice III-03

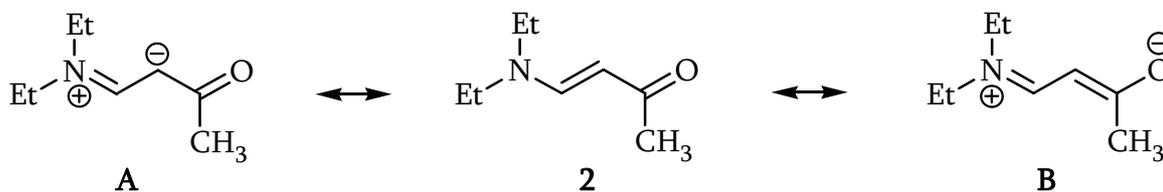
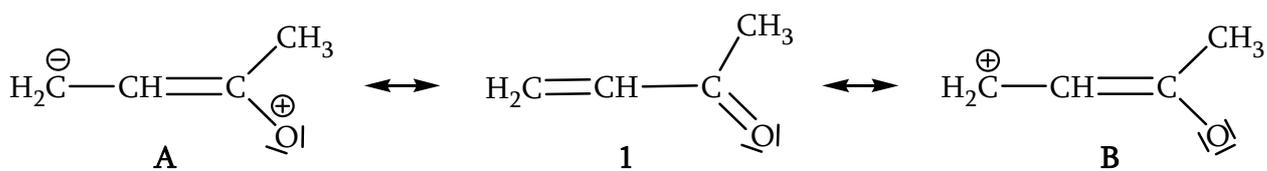
Dans la liste des 9 composés ci-dessous, indiquer quelles sont les molécules qui présentent un système ou une structure conjugué(e) qui peut conduire à une délocalisation d'électrons par mésomérie.

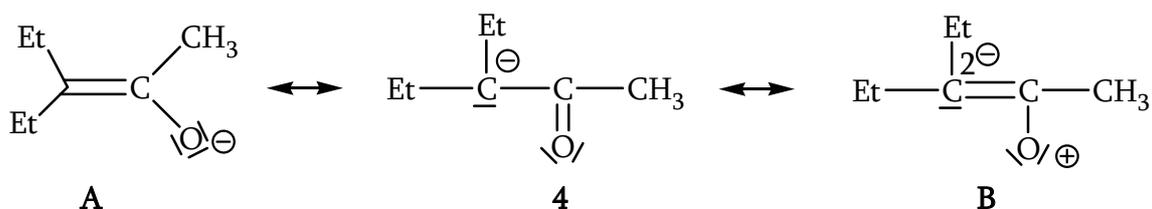
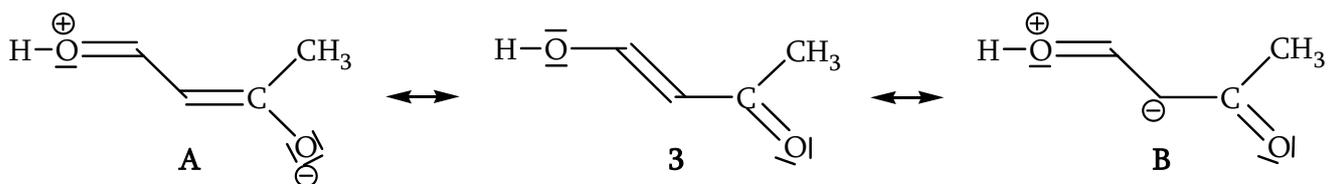
Lorsque c'est le cas, on écrira la forme de résonance (ou forme mésomère) dans laquelle la délocalisation est maximum.



Exercice III-04

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

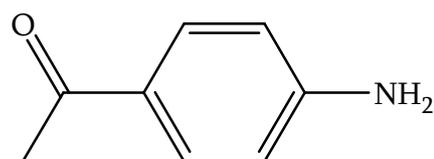
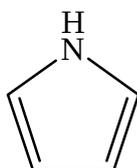
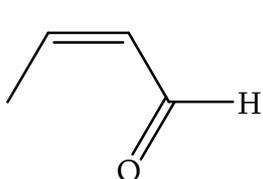




Dans chaque cas, indiquer par sa lettre **A** ou **B**, la forme mésomère **la plus représentative** de la molécule réelle.

Exercice III-05

Ecrire les formes mésomères limites des composés suivants :



Exercice III-06

A 25°C dans l'eau on a observé :

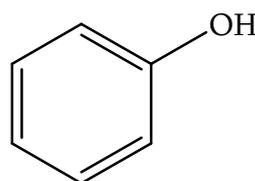
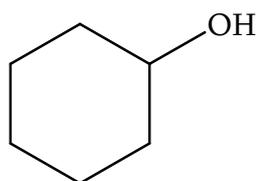
Acide	pKa
H-COOH	3,77
CH ₃ -COOH	4,76
Cl-CH ₂ -COOH	2,85
I-CH ₂ -COOH	3,12

CH ₃ -CH ₂ -COOH	4,86
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	4,90
CH ₃ -CH ₂ -CHCl-COOH	2,87
NO ₂ -CH ₂ -COOH	1,68
⁺ NH ₃ -CH ₂ -COOH	2,87
F-CH ₂ -COOH	2,66
Br-CH ₂ -COOH	2,87
CH ₃ -CHCl-CH ₂ -COOH	4,06
Cl-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	4,82

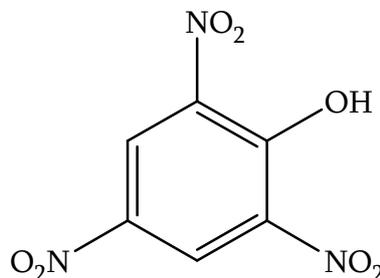
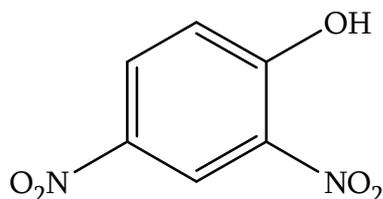
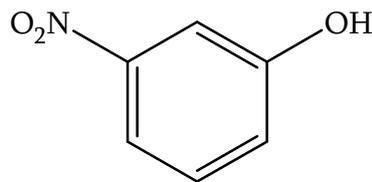
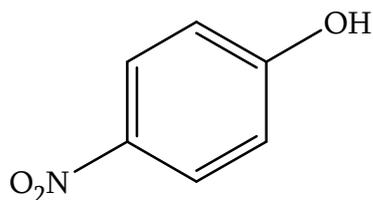
- 1) Etudier l'influence de la longueur de la chaîne carbonée et l'effet des divers substituants sur l'acidité.
- 2) Etudier l'influence de la nature de l'halogène.
- 3) Etudier l'influence de la position relative d'un substituant sur l'acidité (ex : place d'un chlore sur la chaîne carbonée).

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 :



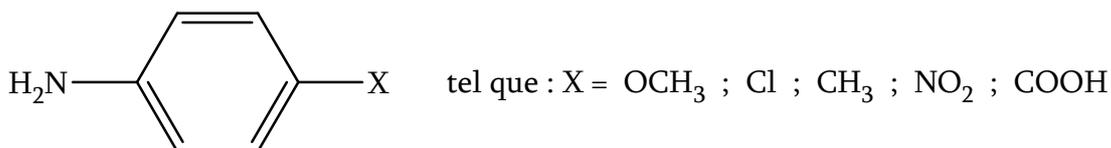
Attribuer à chaque composé la valeur de pKa correspondante : 1,02 ; 4,01 ; 7,14 ; 8,35.
Justifier. Estimer la valeur approximative du pKa de l'orthonitrophénol.

Exercice III-08

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



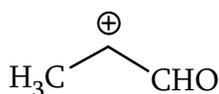
2) Classer par ordre de basicité décroissante les composés suivants en justifiant votre réponse :



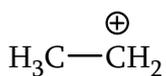
Exercice III-09

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

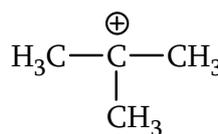
a.



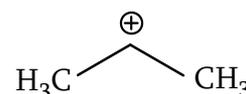
A



B



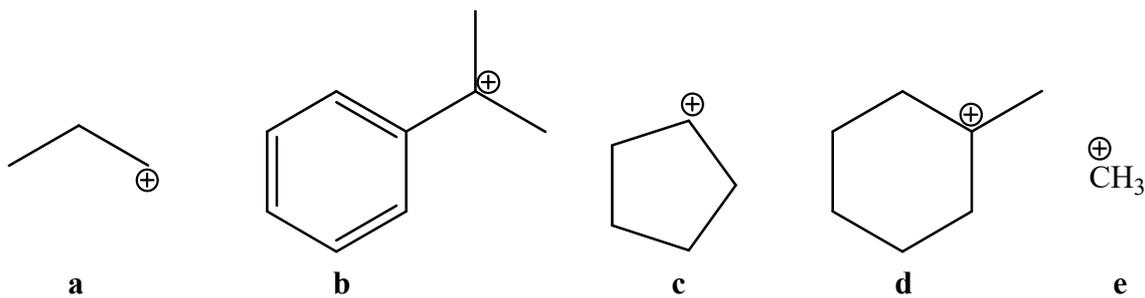
C



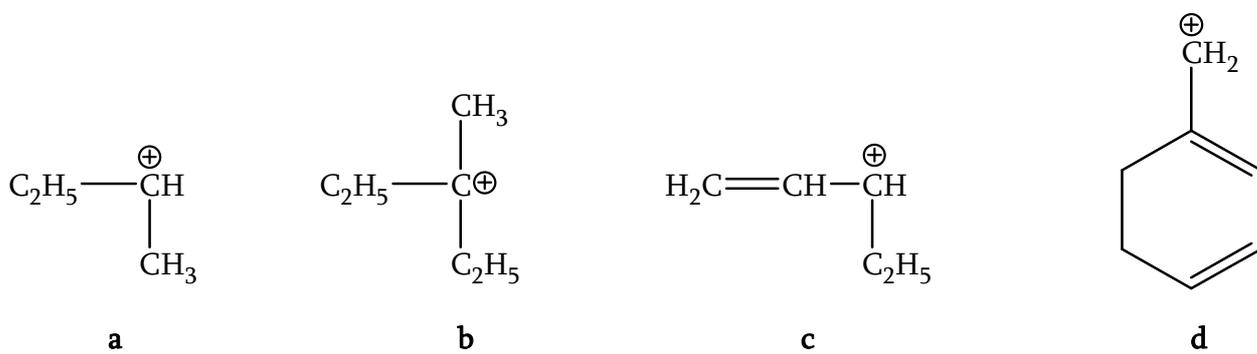
D

Classer les carbocations suivants par ordre de stabilité croissante.

1)

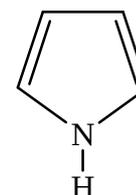
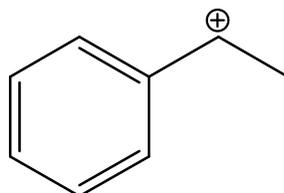
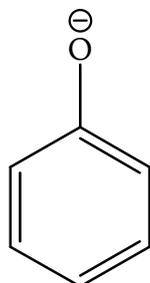
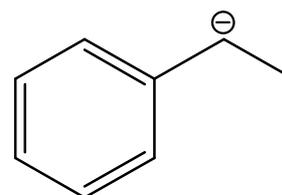
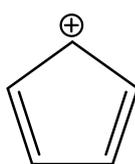
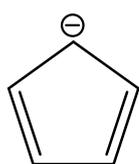


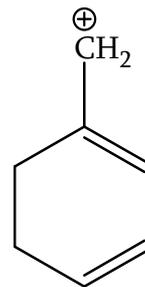
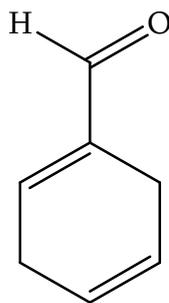
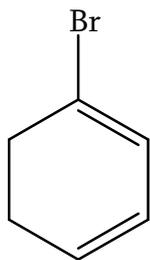
2)



Exercice III-14

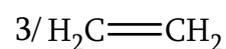
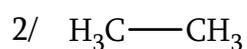
Écrire les formes de résonance des espèces suivantes :



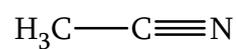
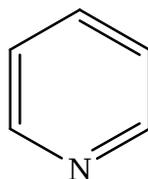
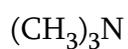


Exercice III-15

1) Discuter et donner l'ordre d'acidité des molécules suivantes :



2) Justifier les basicités attribuées aux molécules organiques suivantes :

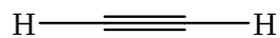
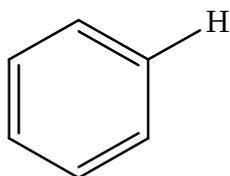
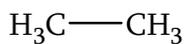


triméthylamine ($\text{pK}_a = 9,8$)

pyridine ($\text{pK}_a = 5,2$)

acétonitrile ($\text{pK}_a < 0$)

3) Attribuer les valeurs de pK_a : 42, 50, 25 aux molécules suivantes :



Chapitre IV
Mécanismes réactionnels

Une réaction chimique se caractérise par la formation ou la rupture d'une ou plusieurs liaisons. Au cours du processus de formation ou de rupture d'une liaison, le doublet électronique, qui constitue la liaison, peut se répartir de façon égale ou inégale entre les deux fragments tout en passant par ce qu'on appelle une coupure homolytique, pour la première, et hétérolytique pour la seconde. Une réaction se réalise à travers une série d'étapes élémentaires se produisant de façon séquentielles ou parallèles. L'analyse cinétique est un outil très utile, qui permet à partir des mesures de vitesses de disparition d'un réactif ou d'apparition d'un produit de la réaction, de reconnaître quelle est l'étape déterminante qui impose la vitesse, et ainsi préciser une partie du chemin réactionnel.

IV.1. Réactions de Substitution

Un atome ou un groupe d'atomes **en remplace** un autre dans la molécule initiale.

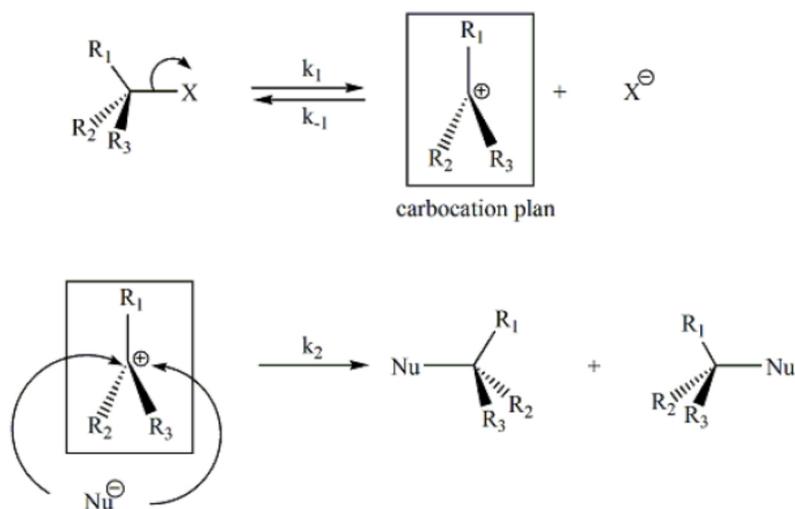
IV.1.1. Substitution Nucléophile (SN)

La substitution nucléophile consiste à remplacer l'halogène par un groupe nucléophile.

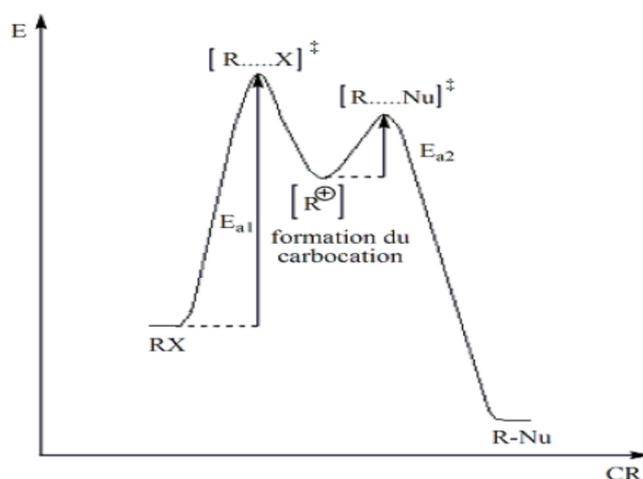
IV.1.1.1. Substitution Nucléophile monomoléculaire (SN1)

Ce type de mécanisme **se fait en deux étapes** et implique une seule entité dans l'étape lente de la réaction :

- départ du nucléofuge X^- : **étape lente**, formation d'un carbocation.
- attaque, du carbocation formé, par le nucléophile Nu^- : **étape rapide**.



- ✓ La vitesse de cette réaction : $v = k [RX]$
- ✓ Le profil énergétique de la réaction de substitution nucléophile d'ordre 1 (SN1) :

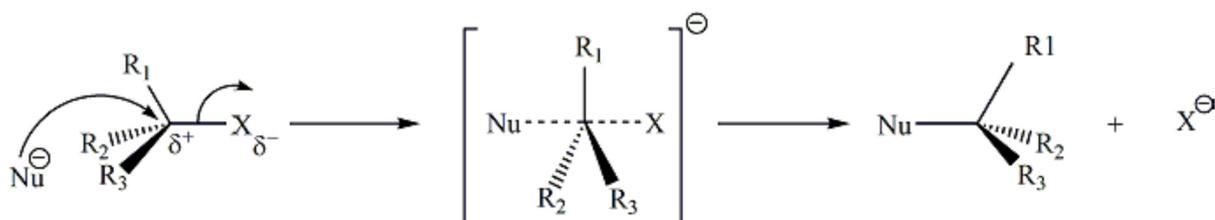


- ✓ La réaction SN1 **n'est pas stéréosélective**.
- ✓ Les SN1 se font favorablement sur des halogénoalcane tertiaire et secondaire.
- ✓ **Influence du nucléofuge** : plus la liaison C-X est polarisable, plus elle se rompt facilement et on aura un bon nucléofuge qui part facilement.
- ✓ **Influence du nucléophile** : le nucléophile n'intervient pas dans l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme SN1.

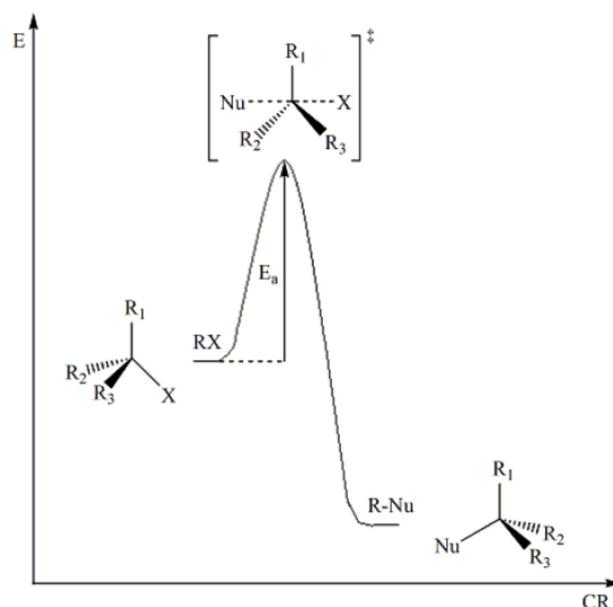
- ✓ **Influence du solvant** : Les solvants utilisés pour les réactions de type SN1 sont **polaires protiques**. En outre, le carbocation ainsi formé au cours de la réaction est d'autant plus stable qu'il est bien solvato. Un solvant polaire stabilisera le carbocation tandis qu'un solvant protique formera des liaisons avec le nucléofuge et ainsi favorisera la rupture de la liaison C-X (le C⁺ se formera plus facilement) pour former deux entités ioniques R⁺ et X⁻.

IV.1.1.2. Substitution Nucléophile bimoléculaire (SN2)

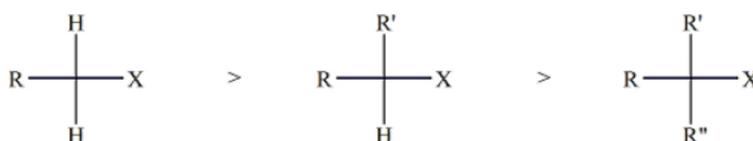
C'est un mécanisme **en une seule étape**. L'approche de l'entité nucléophile Nu⁻ du substrat provoque le départ de l'entité nucléofuge X⁻. Cette approche se fait du côté opposé à la liaison C-X.



- ✓ Si le substrat est un carbone asymétrique, on assiste à une **inversion de configuration** appelée **inversion de Walden**.
- ✓ La vitesse de cette réaction : $v = k [RX] \cdot [Nu^-]$
- ✓ Le profil énergétique de la réaction de substitution nucléophile d'ordre 2 (SN2) :



- ✓ La réaction de SN2 est **stéréosélective et stéréospécifique**.
- ✓ **Influence du C portant le groupement partant** : L'attaque du nucléophile est gênée par l'encombrement stérique, d'où l'ordre :



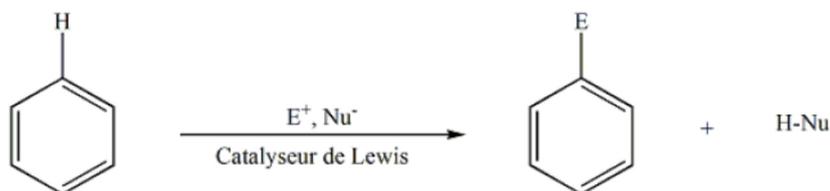
- ✓ **Influence du nucléofuge** : plus la liaison C-X est polarisable, plus elle se rompt facilement. Dans le cas des halogènes : F > Br > Cl > I
- ✓ **Influence du solvant** : un solvant **polaire aprotique** (absence de liaisons hydrogène) augmente la vitesse de SN2 en solvatant le cation du nucléophile. Celui-ci restera alors libre dans le milieu, donc très réactif.

IV.1.2. Substitution Electrophile (SE)

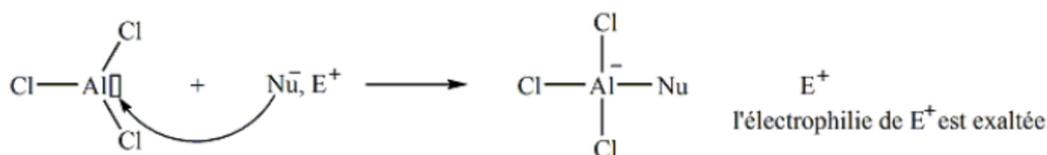
La substitution électrophile est une réaction entre un électrophile (E⁺) et un composé riche en électron π. Il y a remplacement dans une molécule d'une entité électrophile (atome ou groupement d'atomes pauvres en électrons) par une autre entité électrophile.

- ✓ Ce mécanisme comporte des réactions telles la chloration, l'halogénéation, la nitration, et la sulfonation.

- ✓ Réaction globale :



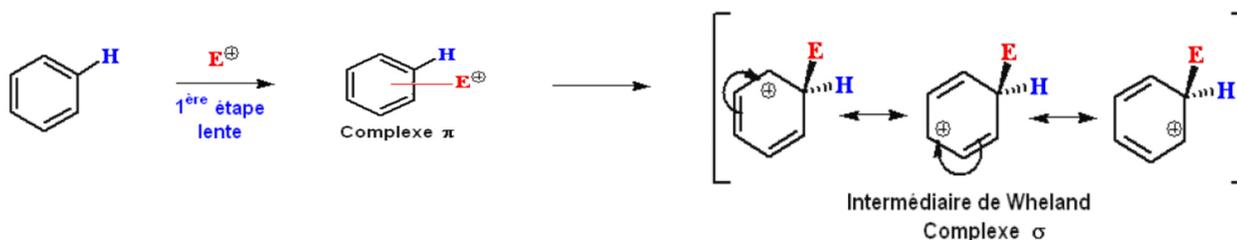
- ✓ Le catalyseur sert à augmenter l'électrophilie de E^+ :



- ✓ Ce type de mécanisme se fait en deux étapes :

- Le benzène, nucléophile par le nuage électronique des six électrons π , attaquera l'électrophile :

La première étape conduit à la formation d'un complexe π ou ion arénium (intermédiaire de Wheland), par attaque d'une paire d'électron sur l'électrophile pour conduire à un carbocation « résonnant ». Cette étape est lente et constitue l'étape déterminante au cours de laquelle l'aromaticité est brisée.



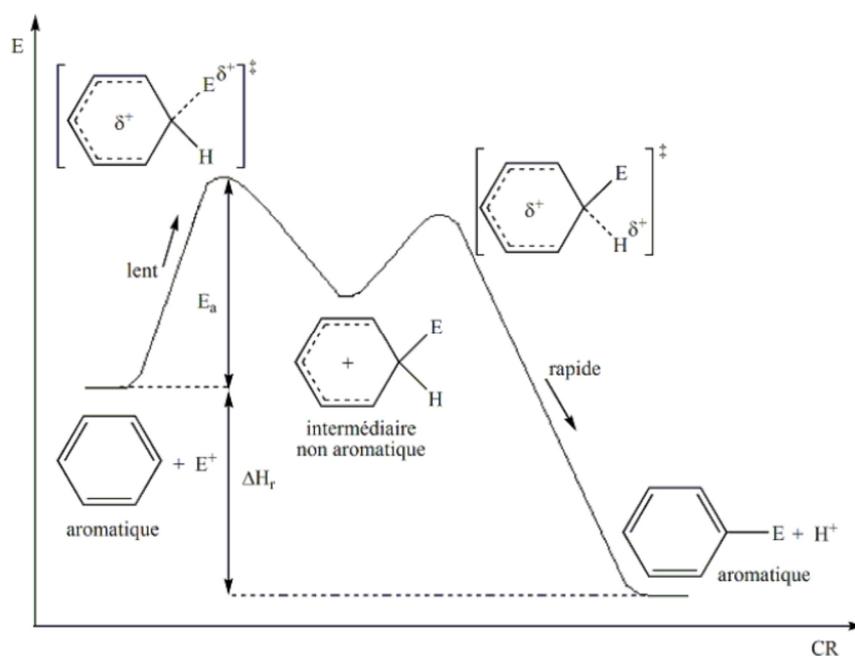
- La seconde étape est très rapide et exothermique s'accompagnant d'une perte de proton et une régénération de l'aromaticité :



- Et enfin, H^+ se lie à Nu pour rendre le catalyseur actif :

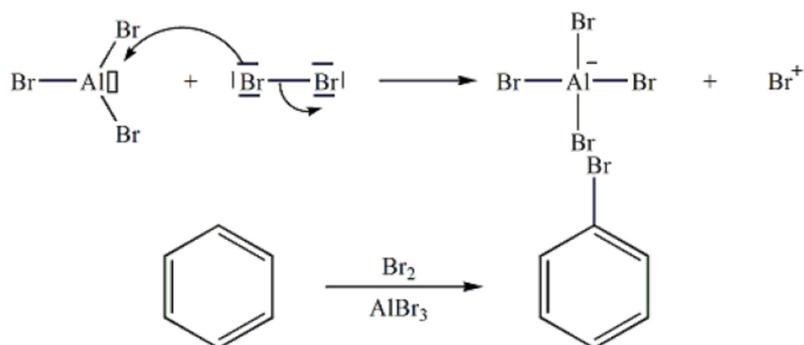


- ✓ Profil énergétique de la réaction de substitution aromatique :

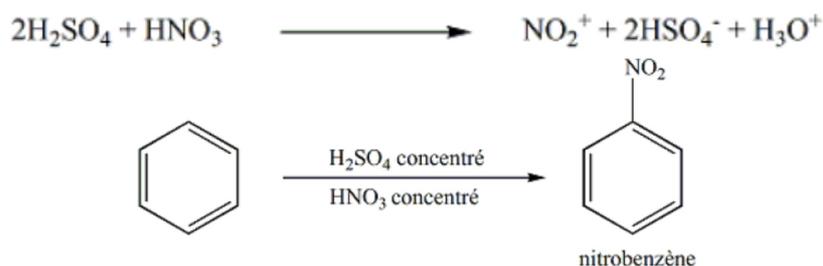


- ✓ Réactions de substitution sur le benzène : Sur le benzène, toutes les positions sont identiques car tous les atomes de carbone sont liés à un hydrogène.

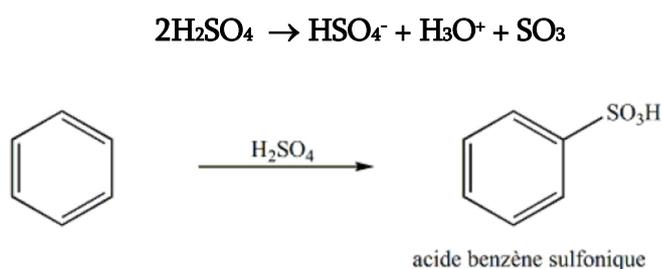
- **Halogénéation du benzène** : Comme dihalogène, on peut utiliser le dichlore ou le dibrome. Les catalyseurs utilisés sont le chlorure d'aluminium ou le bromure d'aluminium :



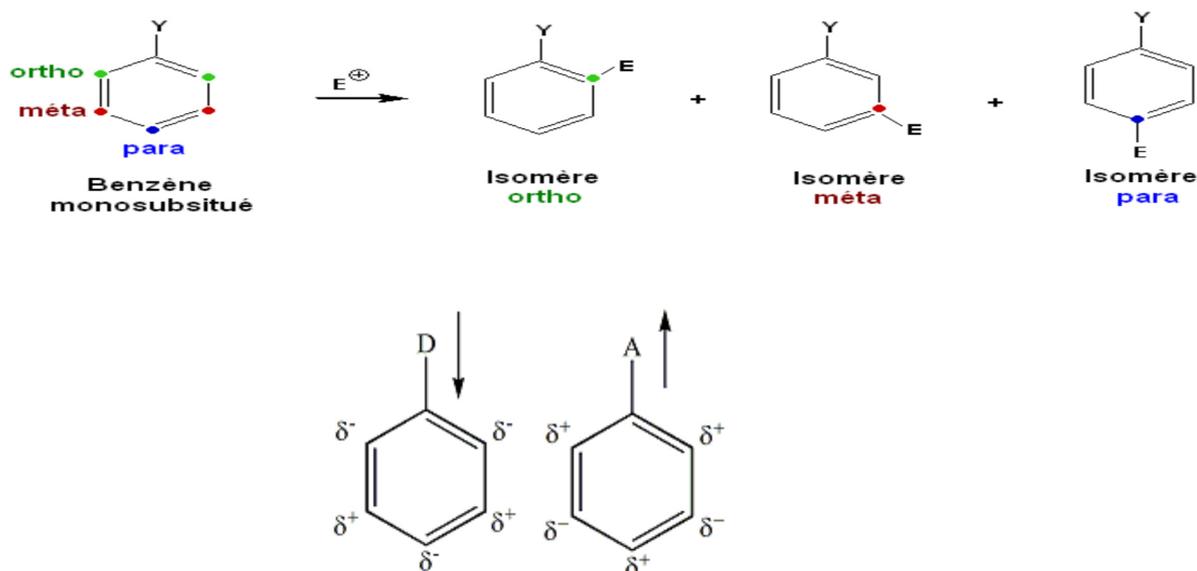
- **Nitration du benzène** : le mélange donne naissance à l'ion nitronium NO_2^+ qui est un bon réactif électrophile :



- **Sulfonation du benzène** : l'électrophile SO_3 est formé en milieu acide sulfurique (H_2SO_4) concentré :



- **Réactions de substitution électrophile sur les benzènes substitués** : Les effets électroniques induits par l'atome ou le groupement d'atome porté par le noyau benzénique orientent la régiosélectivité de l'attaque d'un réactif électrophile :



Si le groupement est à effet (+M) ou (+I), alors l'orientation est ortho et para

Si le groupement est à effet (-M) et (-I), alors l'orientation est méta.

Les halogènes orientent la substitution électrophile aromatique en ortho et para.

IV.2. Réactions d'élimination

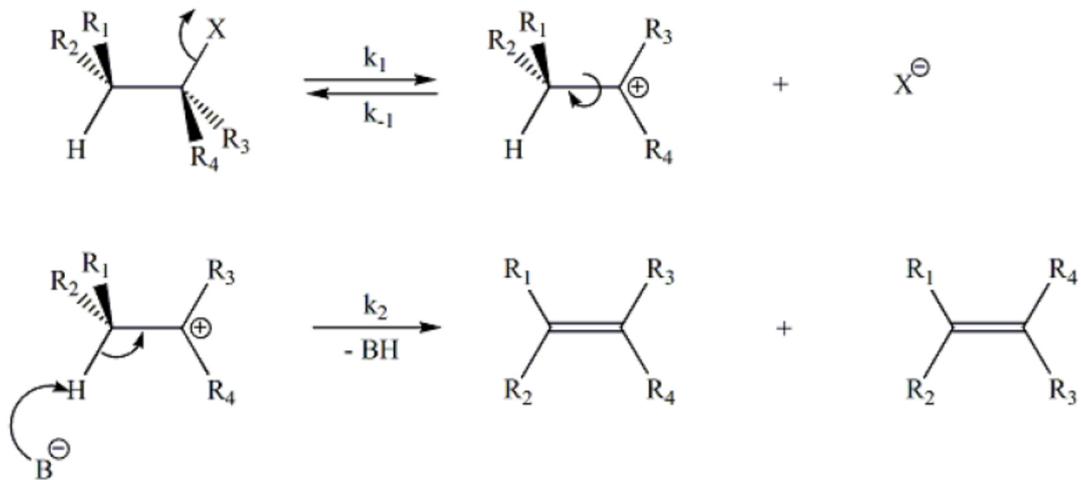
L'élimination consiste au départ de l'halogène accompagné d'un hydrogène en alpha, sous l'effet d'une base. Elle conduit à la formation d'un alcène.

Règle de Zaytsev: une élimination E, sous contrôle thermodynamique, conduit à l'alcène le plus stable (souvent le plus substitué).

IV.2.1.Élimination monomoléculaire (E1)

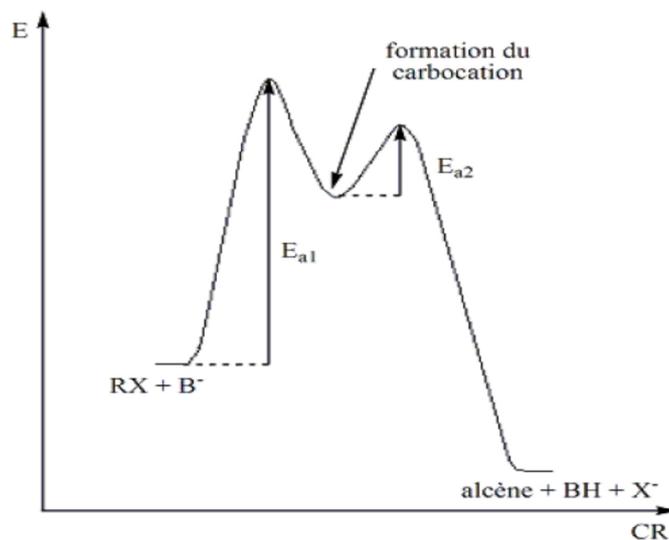
C'est un processus **en deux étapes** :

- détachement de l'entité nucléofuge de substrat : **étape lente** ;
- arrachement d'un proton situé sur le carbone en β du carbocation, par une base B^- , permettant ainsi la formation d'une double liaison : **étape rapide**.



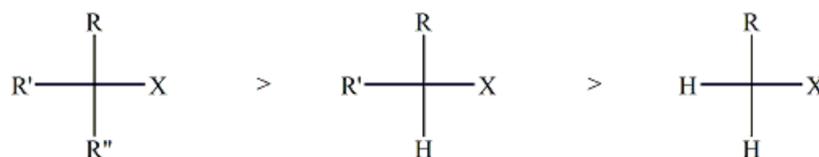
✓ La vitesse de cette réaction : $v = k [RX]$

✓ Le profil énergétique de la réaction :



✓ La réaction **E1 n'est pas stéréospécifique** : les alcènes Z et E sont obtenus en fin de réaction. Par contre, **elle est partiellement stéréosélective**: quelque soit l'halogénoalcane de départ, on obtient majoritairement l'un des deux alcènes possibles (l'alcène E plus stable).

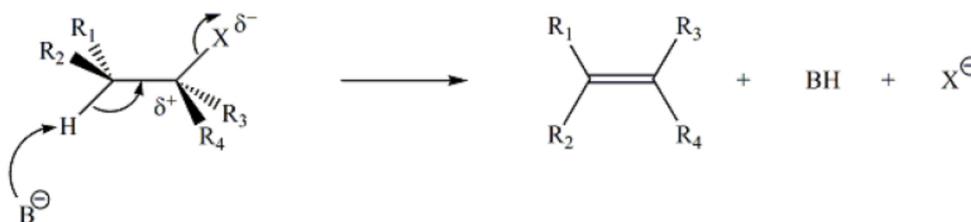
✓ **Influence du C portant le groupement partant** : lors d'un mécanisme E1, la vitesse croît des halogénures primaires aux halogénures tertiaires :



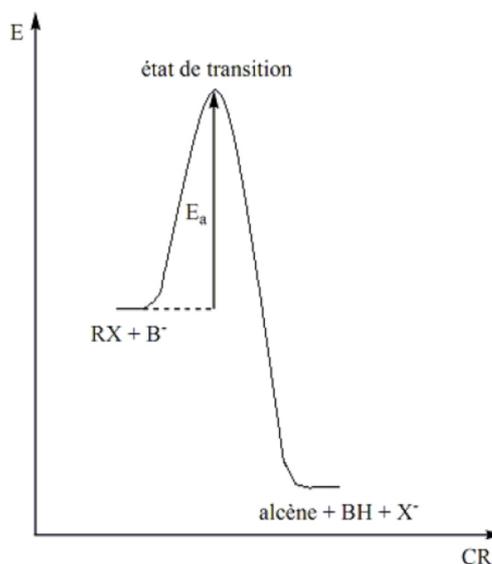
- ✓ **Influence du nucléofuge** : plus la liaison R-X est polarisable, plus la rupture est facile. Cette liaison est donc de labilité croissante du fluor à l'iode : F < Cl < Br < I.
- ✓ **Influence de la base** : la réaction d'élimination nécessite la présence **d'une base de Brönsted**, susceptible de capter **l'hydrogène en β**. Elle est donc d'autant plus favorisée que le nucléophile utilisé est basique au sens de Brönsted.
- ✓ **Influence du solvant** : les solvants utilisés pour les réactions **E1 sont polaires protiques**.
- ✓

IV.2.2. Elimination bimoléculaire (E2)

C'est un processus en une seule étape. La rupture des deux liaisons C-H et C-X est synchrone (s'effectue en même temps). Le mécanisme E2 passe par un état de transition où la liaison entre la base et l'hydrogène (B-H) n'est pas totalement formée et la liaison C-X n'est pas totalement rompue.



- ✓ La vitesse de cette réaction : $v = k [\text{RX}][\text{B}^-]$
- ✓ Le profil énergétique de la réaction :



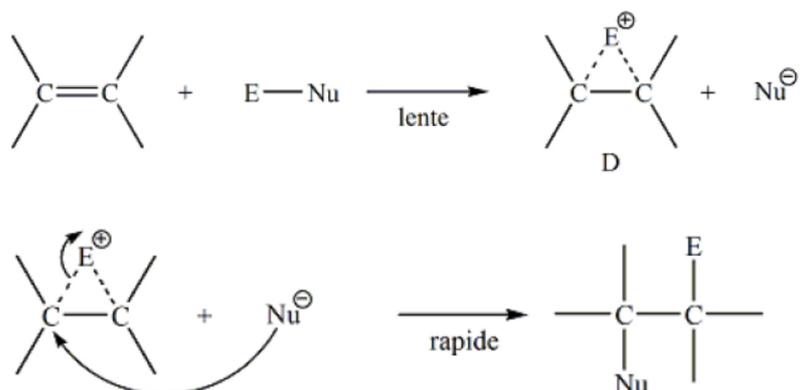
- ✓ La réaction E2 est **stéréosélective et stéréospécifique**.
- ✓ **Présence d'un H en position β** : Pour qu'une β-élimination ait lieu, il faut impérativement que l'halogénoalcane possède un hydrogène en position β.
- ✓ **Influence du C portant le groupement partant** : La facilité de l'élimination, lors d'un mécanisme E2, diminue des halogénoalcanes tertiaires aux halogénoalcanes primaires.
- ✓ **Influence du solvant** : Les solvants utilisés pour les réactions E2 sont **polaires aprotiques**.

IV.3. Les réactions d'addition

Un réactif nucléophile, électrophile ou radical, **s'additionne à un système insaturé**, cela conduit à la rupture d'une (ou plusieurs) liaison π pour former une (ou deux) liaisons σ sur chaque atome de la liaison multiple initiale. On distingue trois grands types d'addition : électrophile, nucléophile et radicalaire.

IV.3.1. Addition Electrophile (AE) (C=C)

Le réactif E-Nu qui comporte une partie électrophile E⁺ et une partie nucléophile Nu s'additionne en deux étapes :

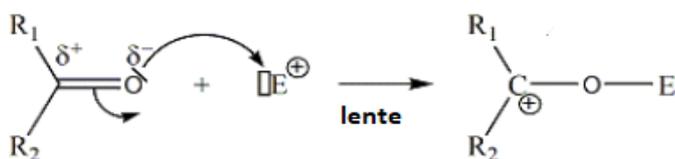


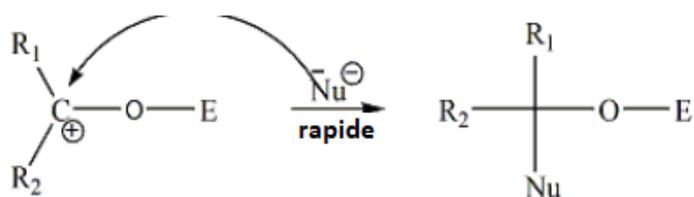
- ✓ **La règle de Markovnikov** : Dans la réaction d'addition de H—X sur un alcène se fait d'une manière **régiosélective**, le groupement à caractère positif se fixe préférentiellement sur le carbone le plus hydrogéné de la liaison double. En d'autres termes, l'addition de HX se fait via le carbocation le plus stable, qui est souvent le plus substitué ou, s'il y a délocalisation électronique, le plus conjugué.

IV.3.2. Addition Nucléophile (AN) (C=O)

C'est un processus **en deux étapes** :

- Dans la première étape considérée comme lente, la partie nucléophile du réactif s'additionne sur le carbone chargé positivement pour conduire à un intermédiaire tétraédrique chargé négativement.
- La seconde étape est rapide. Elle consiste en une addition de la partie électrophile du réactif.





- ✓ $\text{C}=\text{O}$ et C^+ sont planes ce qui confère une équiprobabilité d'attaque du nucléophile de part et d'autre du plan, donc, **ces réactions ne sont pas stéréosélectives.**

IV.4. Quelques définitions

■ Nucléophilie :

La notion de nucléophilie/électrophilie est une notion cinétique : un bon nucléophile implique une réaction rapide. La nucléophilie peut être définie comme l'aptitude d'une molécule ou d'un ion à attaquer des carbones déficitaires en électrons. Elle mesure la facilité avec laquelle le doublet est mis en partage, c.-à-d. la vitesse à laquelle le processus a lieu : c'est un concept cinétique. Donc, la nucléophilie est un phénomène cinétique qui correspond à la mesure de la vitesse de réaction d'un nucléophile avec un électrophile.

■ Electrophilie :

L'électrophilie est définie comme la capacité d'un électrophile d'acquérir une charge électronique supplémentaire.

■ Nucléophile :

C'est un centre riche en électrons qui peut être anionique ou molécule possédant un doublet non-liant, symbolisé Nu^- , susceptible de mettre en partage un de ses doublets non liant avec un site déficitaire en électrons (électrophile). Il réagit avec les électrophiles.

Exemple : CN^- , Cl^- , R^- , NH_3 , $\text{R}-\text{OH}$, etc.

▪ Electrophile :

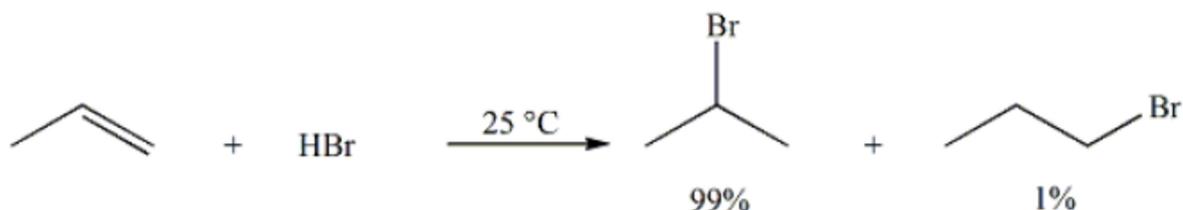
C'est un centre pauvre en électrons qui peut être cationique ou molécule possédant un centre déficitaire en électrons (case vacante) de symbole E^+ . Il fait des réactions avec les centres riches en électrons (nucléophiles).

Exemple : NO_2^+ , H^+ , R^+ , AlCl_3 , BF_3 , ZnCl_2 , etc.

▪ Régiosélectivité :

Une réaction est dite régiosélective si, pouvant donner deux ou plusieurs isomères de constitution à partir d'un substrat possédant plusieurs sites réactifs potentiels, elle en donne un majoritairement.

Exemple :



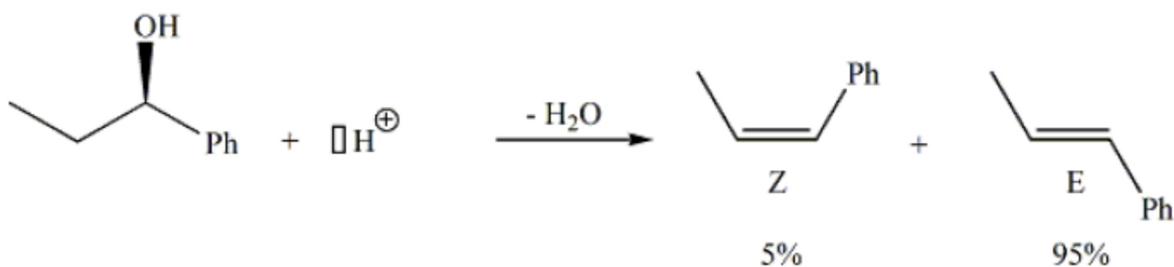
▪ Stéréosélectivité :

Une réaction est dite stéréosélective si, pouvant donner à priori plusieurs produits stéréoisomères de configuration, elle en donne certains majoritairement (voire exclusivement).

✓ Si on peut obtenir plusieurs diastéréoisomères et certains sont obtenus majoritairement, la réaction est dite diastéréosélective.

✓ Si on peut obtenir plusieurs énantiomères et certains sont obtenus majoritairement, la réaction est dite énantiosélective.

Exemple :



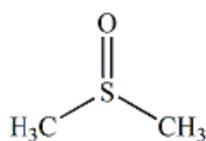
■ Stéréospécificité :

On parle de stéréospécificité pour une réaction qui peut se faire à partir de réactifs stéréoisomères et susceptible de conduire a priori à plusieurs produits stéréoisomères. Si, à partir d'un stéréoisomère réactif donné, la réaction conduit majoritairement à un stéréoisomère produit donné, cette réaction est dite stéréospécifique. Une réaction stéréospécifique est nécessairement stéréosélective.

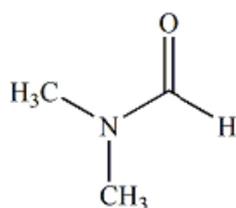
■ Les solvants :

Le rôle du solvant est multiple en chimie. Il peut servir en tout premier lieu à dissoudre les réactifs intervenant dans une réaction chimique et à permettre la rencontre des molécules réagissantes. De plus, il peut être utilisé dans un objectif de purification et d'isolement d'un produit.

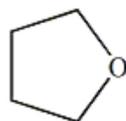
- ✓ **Les solvants polaires** ont une structure moléculaire qui présente un moment dipolaire élevé ce qui facilite la solubilisation des molécules polaires (molécules présentant un dipôle) par associations intermoléculaires entre dipôles.
- ✓ **Un solvant protique** est un solvant constitué par des molécules potentiellement donneuses de protons H^+ (possédant un atome d'hydrogène H polarisé positivement). Un solvant aprotique ne possède pas cette propriété.
- ✓ **Solvants polaires protiques** : comme l'eau, les alcools, et les acides carboxyliques.
- ✓ **Solvants polaires aprotiques** : comme le DMSO (diméthylsulfoxyde), le DMF (diméthylformamide), le HMPT (hexaméthylphosphoramide) ou la propanone.
- ✓ **Solvants apolaires aprotiques** : comme le cyclohexane, l'hexane, le toluène ou les éthersoxydes comme le THF (tétrahydrofurane).



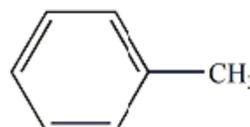
DMSO



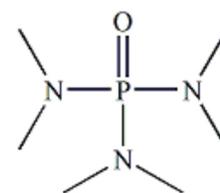
DMF



THF



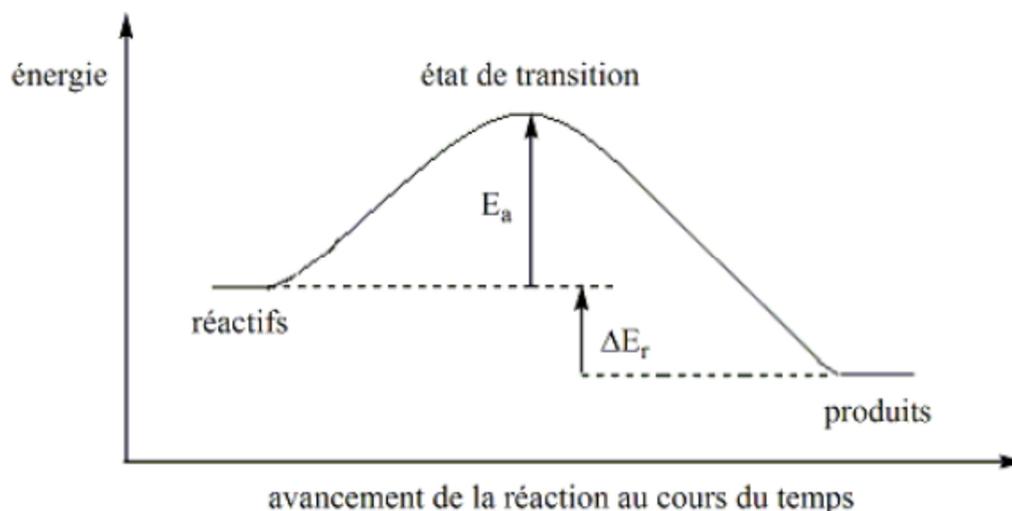
Toluène



HMPT

■ Energie d'activation :

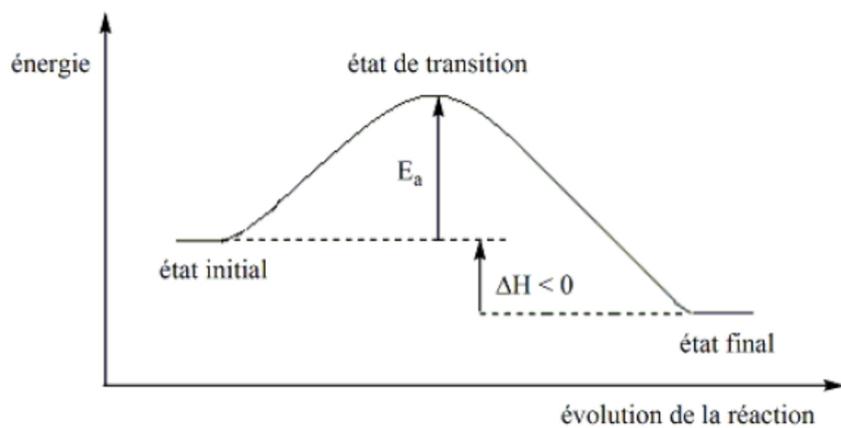
L'énergie d'activation (E_a) est l'énergie minimale nécessaire qu'il faut fournir aux réactifs pour qu'il y ait une réaction chimique. En d'autres termes, c'est l'énergie minimale qu'il faut fournir aux molécules de réactifs pour qu'elles produisent pour qu'elles produisent des collisions efficaces (les molécules qui se heurtent possèdent une énergie $\geq E_a$) permettant ainsi la formation du complexe activé pour atteindre l'état de transition suivi de la formation des produits.



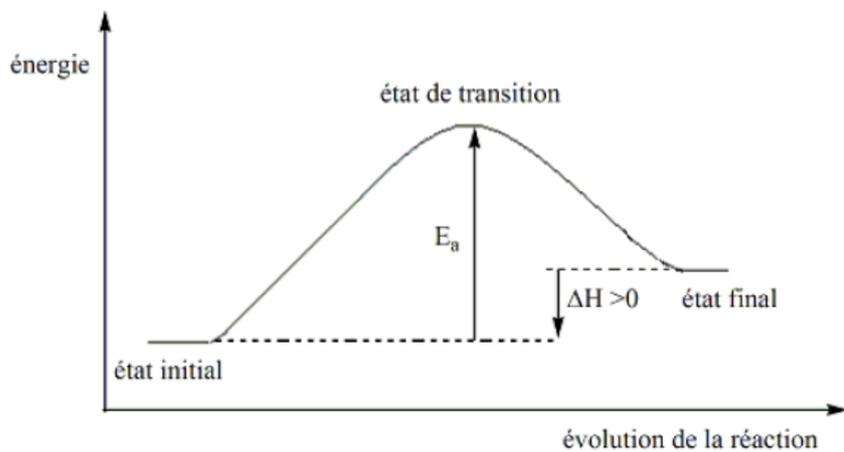
■ Le profil énergétique :

L'axe vertical représente l'énergie potentielle qui est un ensemble de contributions de l'énergie stockée dans les liaisons chimiques et de celles associées aux interactions entre chaque espèce et son environnement. En ce qui concerne l'axe horizontal, il représente les coordonnées de la réaction c.-à-d. le chemin parcouru par les réactifs en fonction des produits au cours de la réaction. La réaction sera **endothermique** ($\Delta H > 0$) si la différence d'enthalpie entre les réactifs et les produits est positive et **exothermique** ($\Delta H < 0$) si cette différence est négative.

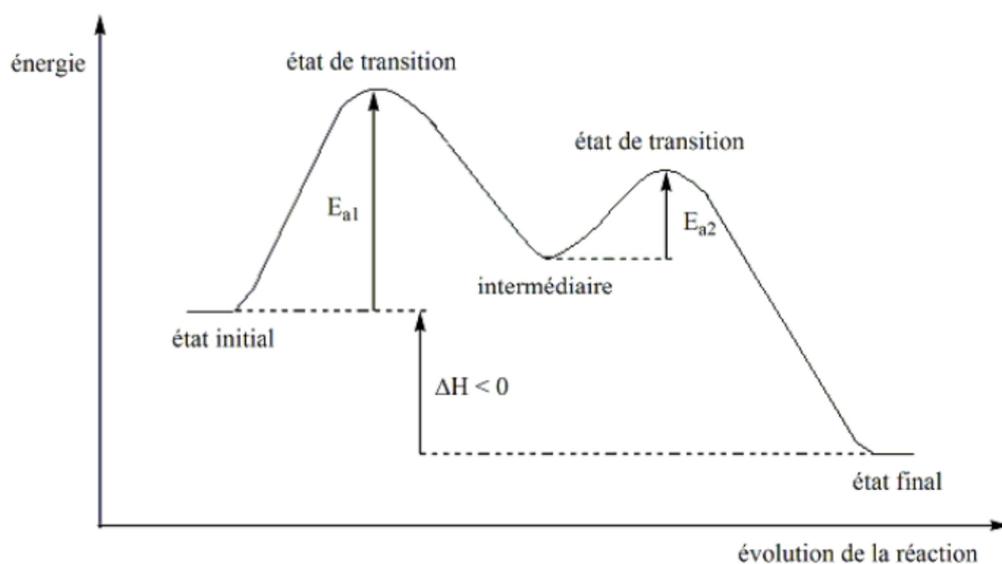
Profil énergétique d'une réaction simple ($\Delta H < 0$)



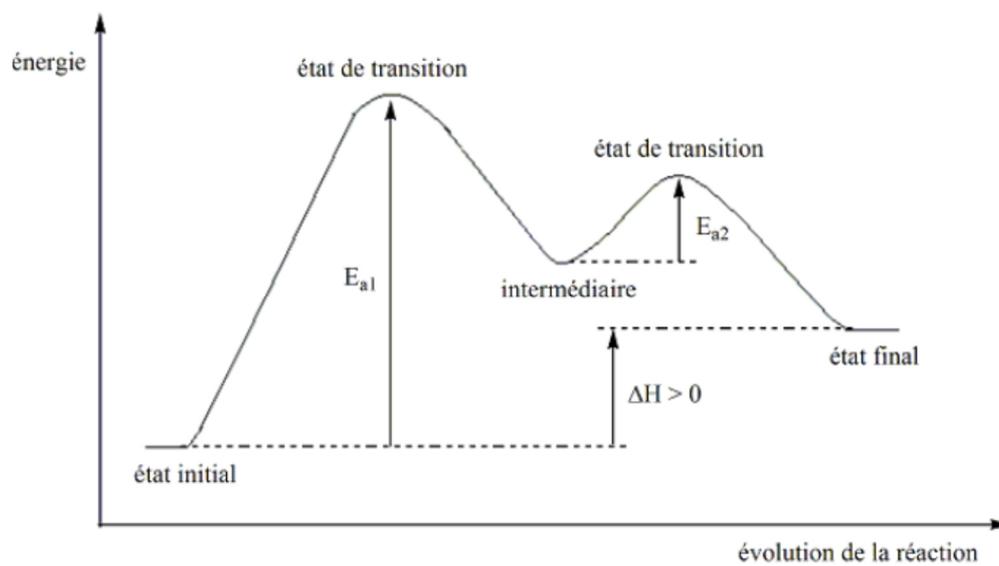
✓ Profil énergétique d'une réaction simple ($\Delta H > 0$)



✓ Profil énergétique d'une réaction en deux étapes ($\Delta H < 0$)



✓ Profil énergétique d'une réaction en deux étapes ($\Delta H > 0$)



IV.5. Exercices

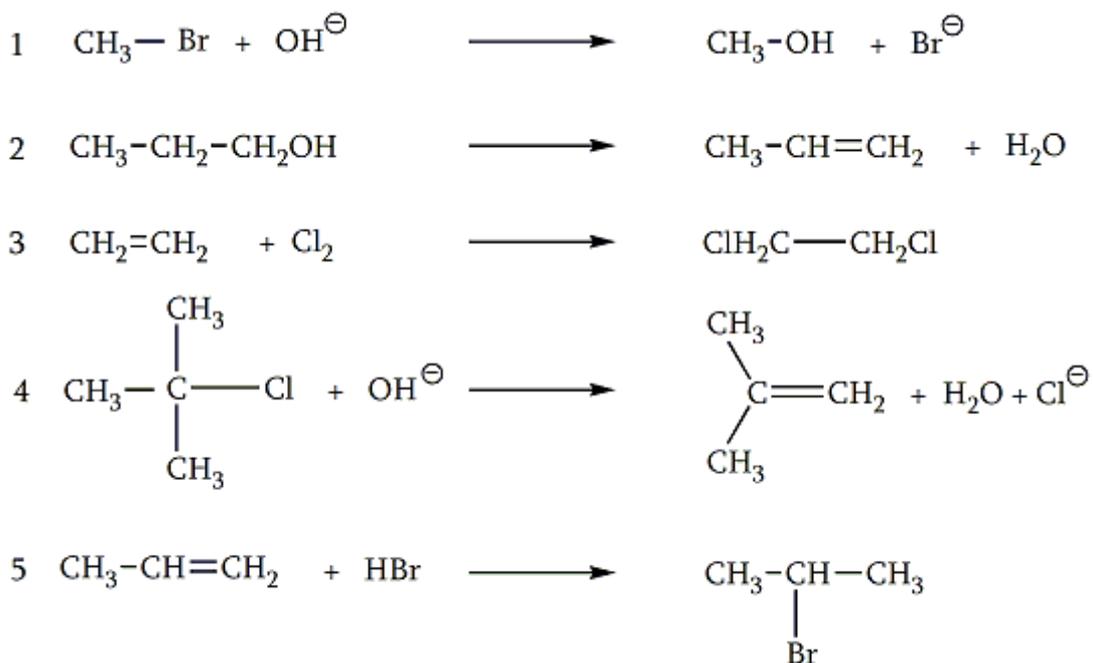
Exercice IV-01

Préciser le caractère électrophile ou nucléophile des molécules et ions suivants :



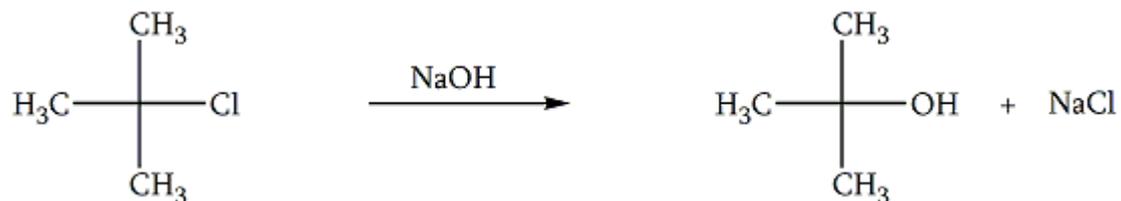
Exercice IV-02

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



Exercice IV-03

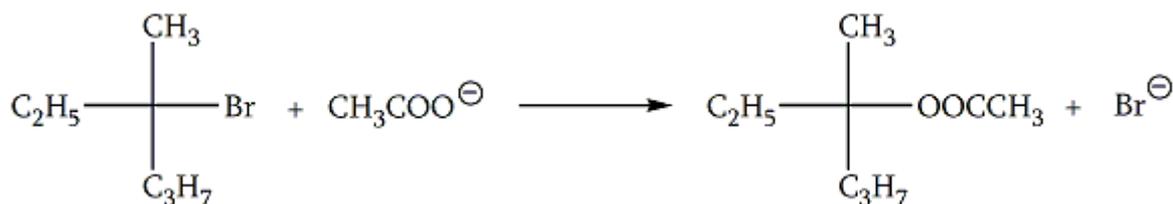
L'action de l'hydroxyde de sodium sur le 2-chloro-2-méthylpropane est une réaction unimoléculaire.



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

Exercice IV-04

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

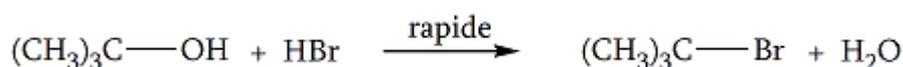


On constate que l'addition d'acétate de sodium au mélange réactionnel ne modifie pas la vitesse de la réaction.

- 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-05

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-06

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.

Décrire le mécanisme de formation de E à partir de D.

Exercice IV-07

On considère le chlorure suivant : $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH-CH}_2\text{Cl}$ de configuration *Z*.

- 1) Représenter la molécule dans cette configuration.
- 2) L'action de l'eau sur ce composé, selon un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$, conduit à quatre isomères de formule brute $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Les écrire en représentation de Cram.

Exercice IV-08

La réaction de substitution électrophile est une réaction qui s'effectue la plupart du temps sur les composés aromatiques en présence de divers électrophiles. Écrire le mécanisme général tout en effectuant les réactions suivantes sur le benzène :

- Chloration
- Nitration
- Sulfonation
- Acylation (anhydride succinique)

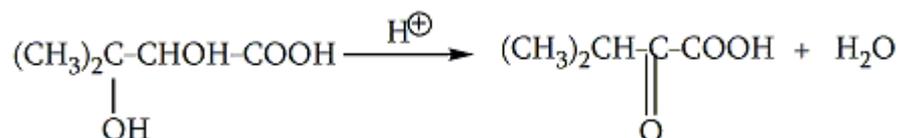
Exercice IV-09

La première étape d'une synthèse de l'œstrone se fait par une réaction de Friedel et Crafts entre le chlorure d'acide $\text{H}_3\text{C-O-CO-(CH}_2)_3\text{-CO-Cl}$ et l'anisole (méthoxybenzène).

En appelant R le radical $\text{CH}_3\text{-O-CO-(CH}_2)_3\text{-}$, donner le mécanisme de cette réaction et écrire la formule du produit obtenu.

Exercice IV-10

La déshydratation, en milieu acide, de l'acide dihydroxyisovalérique conduit à l'acide cétoisovalérique :



Écrire les différentes étapes de la réaction.

Exercice IV-11

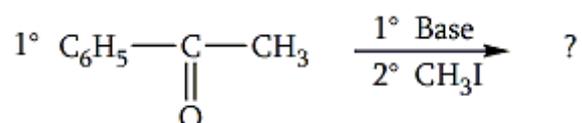
- 1) Donner le mécanisme de l'hydratation en milieu acide du 3-méthylpent-2-ène.
- 2) Quel produit obtiendrait-on si l'on traitait cet éthylénique par l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ dans les mêmes conditions ?
- 3) De la même façon, qu'obtiendrait-on en traitant le pent-4-én-1-ol : $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2\text{OH}$ en milieu acide ?

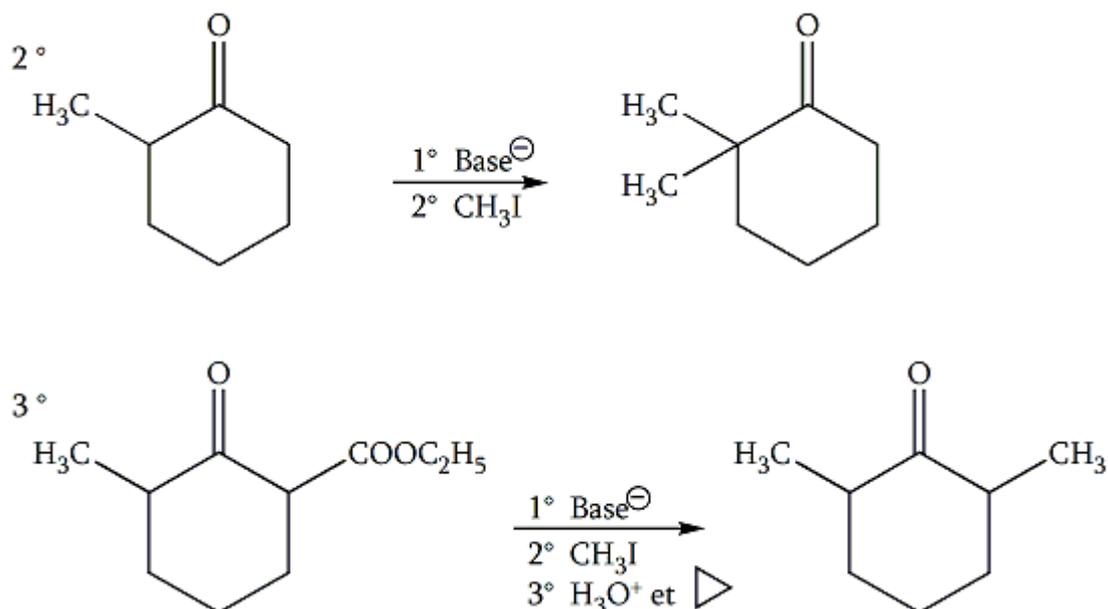
Exercice IV-12

- 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-13

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-14

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

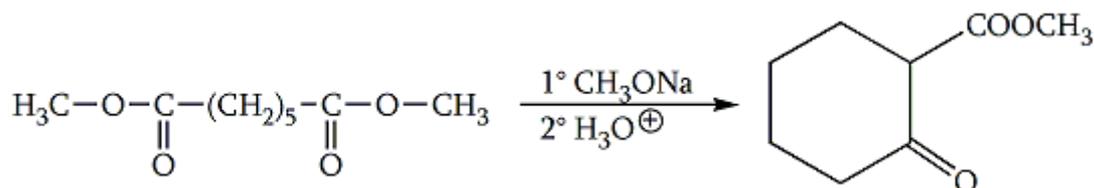


- 1) Écrire le mécanisme des différentes étapes de cette réaction.
- 2) Représenter le ou les produits obtenus.
- 3) Le milieu réactionnel présente-t-il une activité optique ? Justifier.

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.

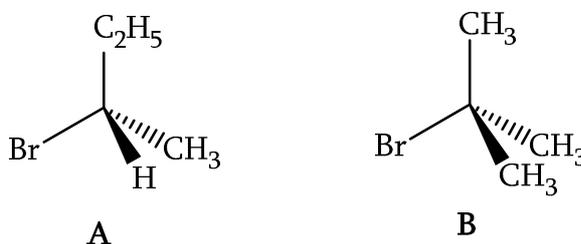
Exercice IV-15

Expliquer la réaction suivante :



Exercice IV-16

La substitution de Br^- par le méthylthiolate CH_3S^- sur la molécule **A** est une réaction bimoléculaire, alors que la même substitution sur la molécule **B** est une réaction monomoléculaire :



- 1) Nommer A et B en utilisant la nomenclature systématique.
- 2) Donner la configuration absolue des carbones asymétriques de **A** et **B**.
- 3) Donner le substrat, le nucléophile et le nucléofuge.
- 4) Quel est l'ordre de ces réactions.
- 5) Donner l'équation de vitesse de ces réactions.
- 6) Représenter les produits obtenus selon Cram en expliquant les mécanismes.

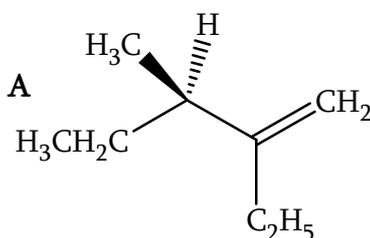
Exercice IV-17

Le 3-chloro-2,2,3,4-tétraméthylhexane, de configuration (3R, 4R), est traité avec une solution d'hydroxyde de potassium à chaud dans l'éthanol.

- 1) Pourquoi chauffe-t-on la solution d'hydroxyde de potassium.
- 2) Quelle est la nature du solvant.
- 3) Donner la structure du produit majoritaire obtenu en précisant sa stéréochimie. Justifier vos réponses.

Exercice IV-18

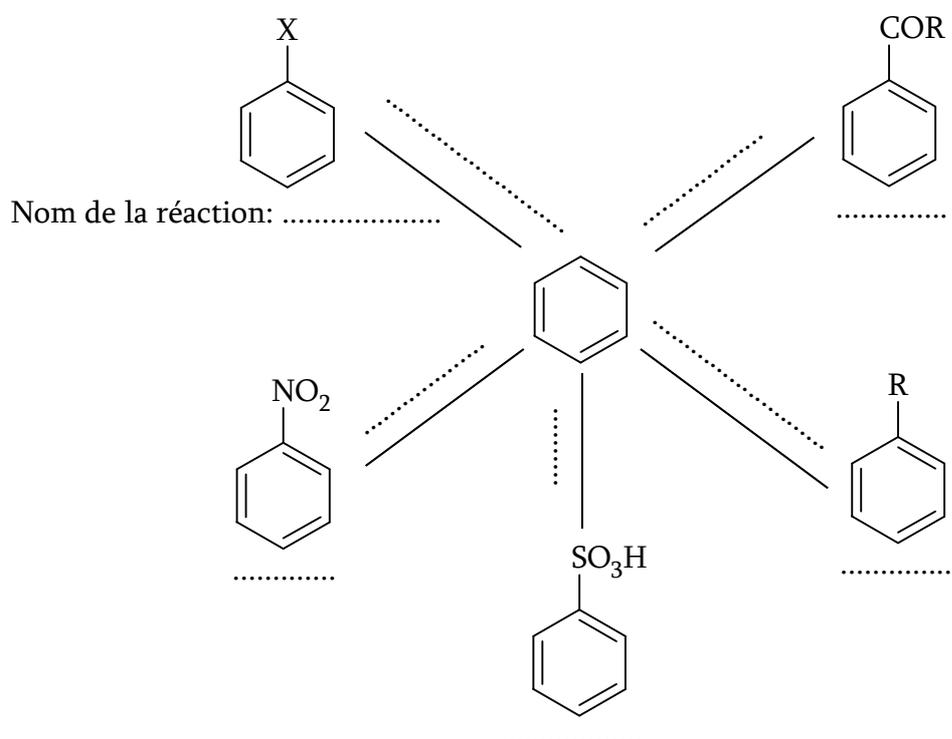
On fait réagir l'acide bromhydrique ou bromure d'hydrogène (HBr) sur le composé **A**:



- 1) Nommer la molécule **A** utilisant la nomenclature systématique.
- 2) Ecrire la formule du composé **B** obtenu majoritairement.
- 3) Représenter selon Cram le (ou les) stéréoisomère(s) de **B**. Justifier votre réponse en décrivant le mécanisme de cette réaction.

Exercice IV-19

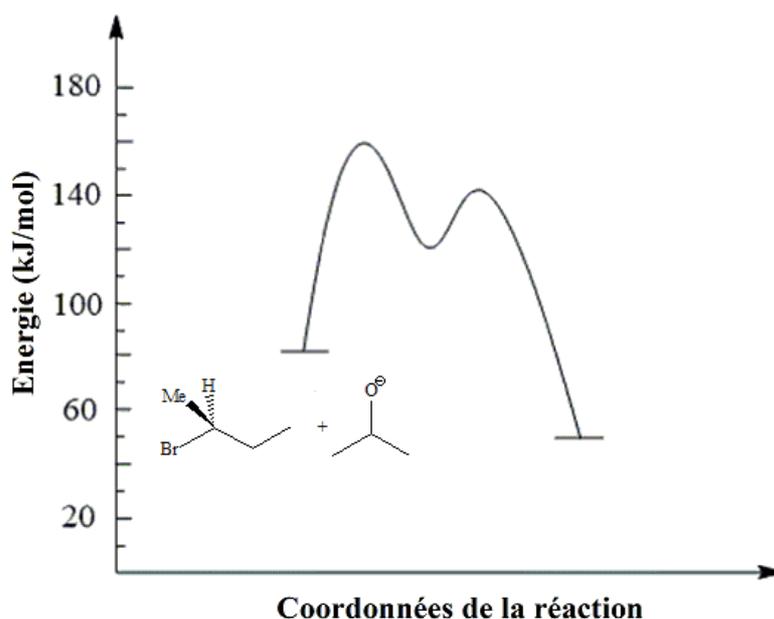
Compléter la figure suivante :



Exercice IV-20

On considère le diagramme d'énergie de la réaction ci-dessous :

- 1) Donner le substrat et le nucléophile.
- 2) La réaction se déroule-t-elle via un mécanisme SN1 ou SN2 ? Justifier.
- 3) Donner les produits et le mécanisme réactionnel détaillé de la réaction et identifier l'étape déterminante de la vitesse.
- 4) Y a-t-il un intermédiaire dans cette réaction ? Si oui, montrer sa structure et sa position sur le diagramme énergétique.
- 5) Quelle la valeur de l'énergie d'activation (en kJ/mol) de l'étape cinétiquement déterminante ?
- 6) Montrer le ou les états de transition sur le diagramme.
- 7) Quelle est la valeur de ΔH° de la réaction en kJ/mol ?
- 8) La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?
- 9) Quelle est l'expression de la loi de vitesse de la réaction ?



Exercice IV-21

On se fixe le but de synthétiser le *para*-chloronitrobenzène à partir du benzène :

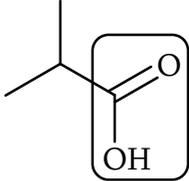
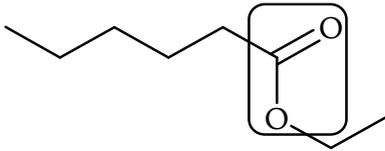
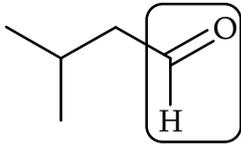
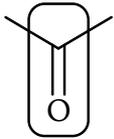
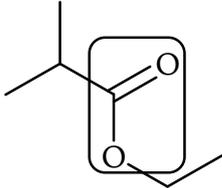
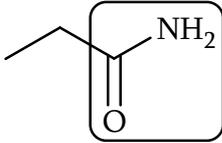
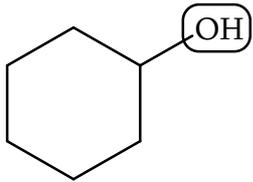
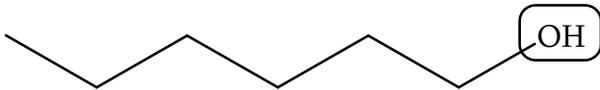
- 1) Quelles sont les réactions de substitution mises en jeu.
- 2) Dans quel ordre doit-on faire les substitutions ?
- 3) Ecrire les deux réactions.
- 4) Donner le mécanisme de la deuxième réaction.

5) Expliquer pourquoi il n'est pas possible de préparer le *méta*-bromochlorobenzène par chloration puis bromation du benzène ou inversement.

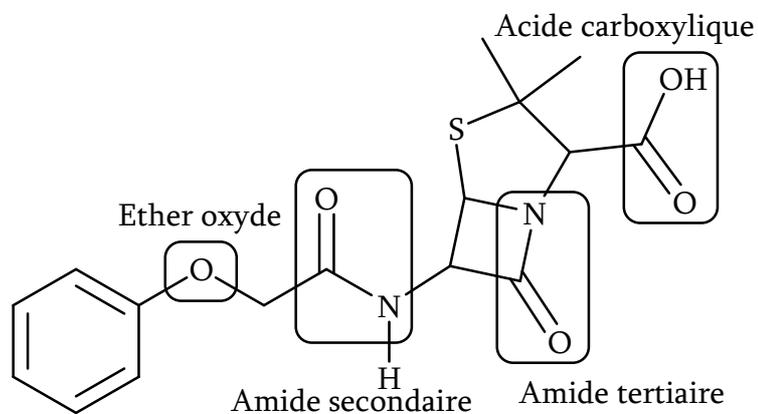
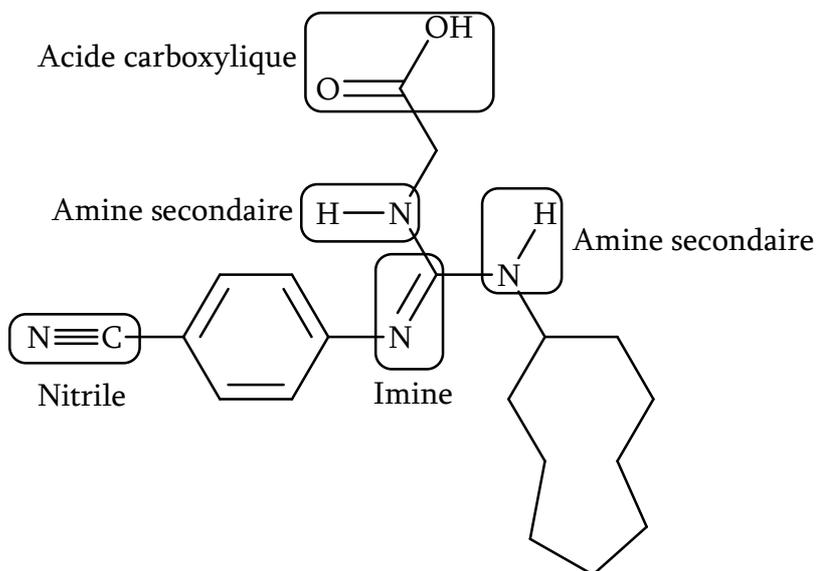
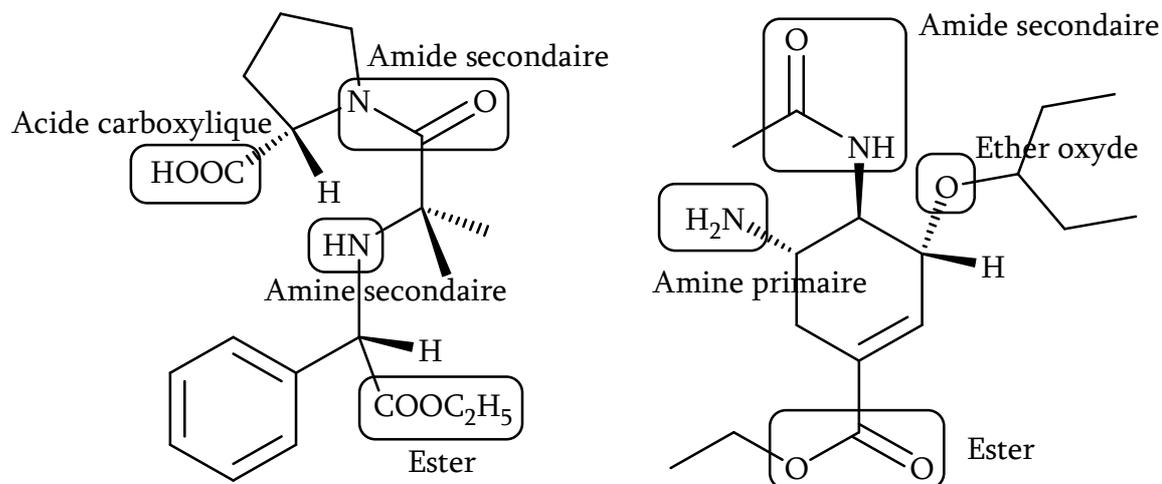
Chapitre V

Corrigés des exercices

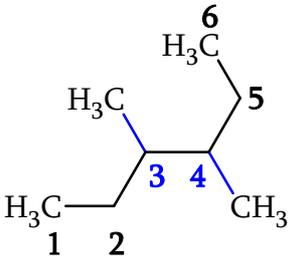
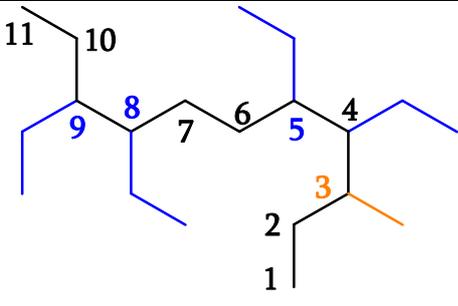
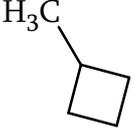
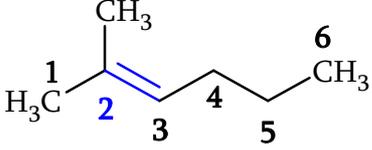
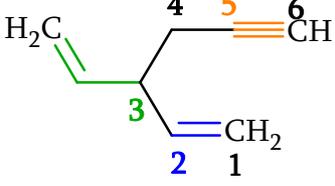
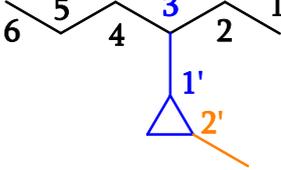
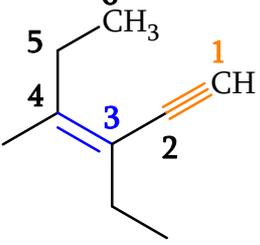
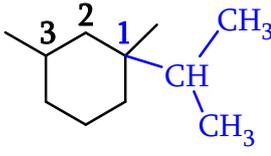
Exercice I-01

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

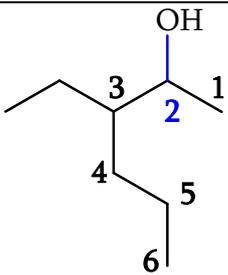
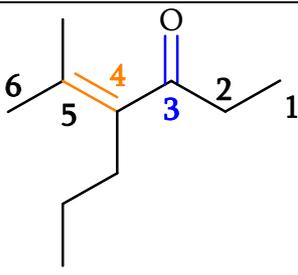
Exercice I-02

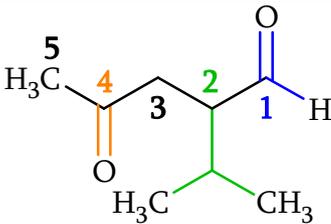
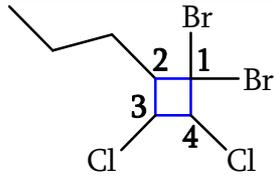
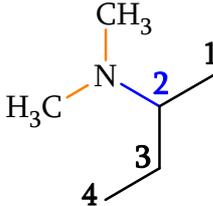
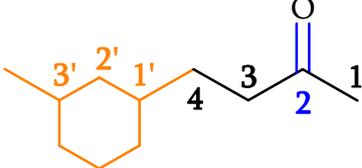
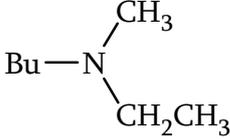
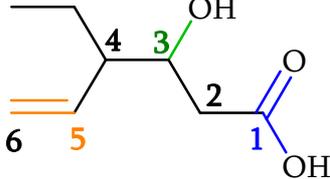
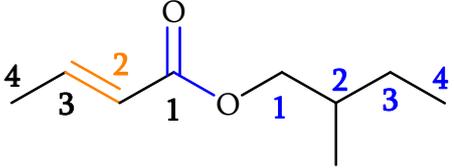
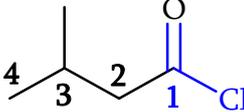
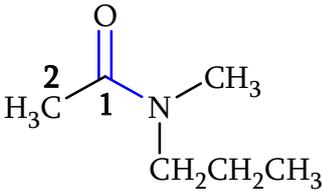
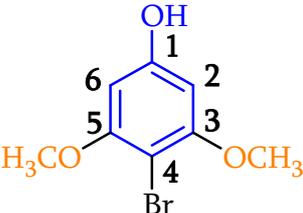


Exercice I-03

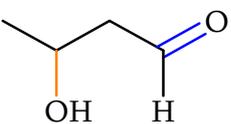
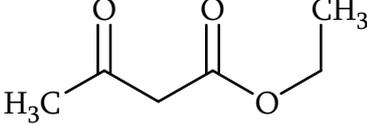
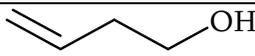
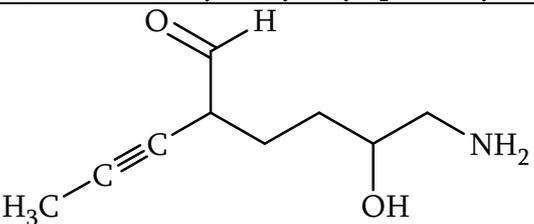
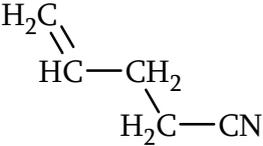
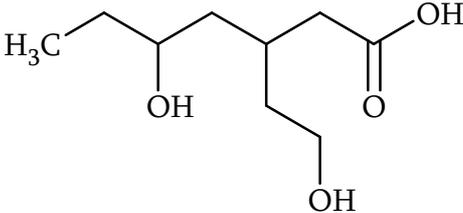
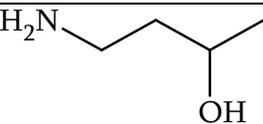
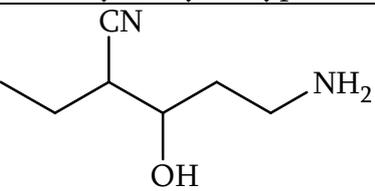
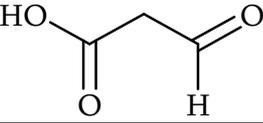
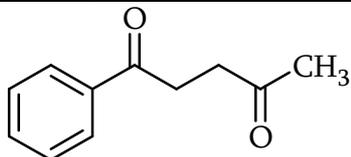
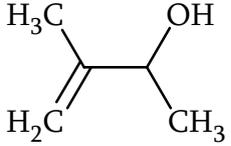
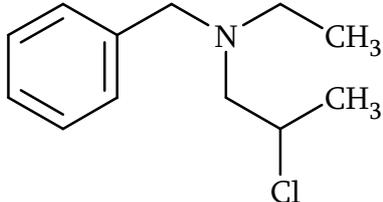
	
<p>3,4-diméthylhexane</p>	<p>4,5,8,9-tétraéthyl-3-méthylundécane</p>
	
<p>méthylcyclobutane</p>	<p>2-méthylhex-2-ène</p>
	
<p>3-vinylhex-1-én-5-yne</p>	<p>3-(2'-méthylcyclopropyl)hexane</p>
	
<p>3-éthyl-4-méthylhex-3-én-1-yne</p>	<p>1-isopropyl-1,3-diméthylcyclohexane</p>

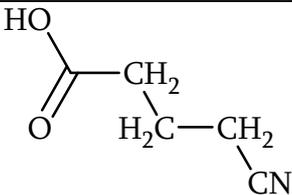
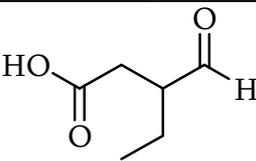
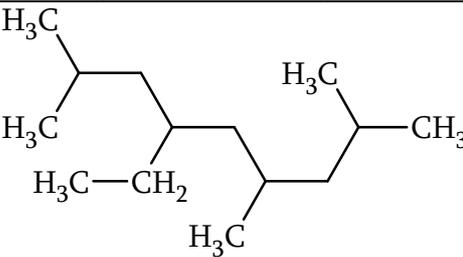
Exercice I-04 :

	
---	--

<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-propyléthanamide</p>	 <p>4-bromo-3,5-diméthoxyphénol</p>

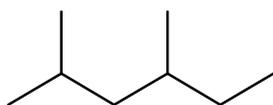
Exercice I-05

3-hydroxybutanal	3-oxobutanoate d'éthyle (acétylacétate d'éthyle)
	
(1)	(2)
But-3-én-1-ol	2-(4-amino-3-hydroxybutyl)pent-3-ynal
	
(3)	(4)
Pent-4-énitrile	Acide 5-hydroxy-3-(2-hydroxyéthyl)heptanoïque
	
(5)	(6)
4-aminobutan-2-ol	5-amino-2-éthyl-3-hydroxypentanenitrile
	
(7)	(8)
Acide 3-oxopropanoïque	1-phénylpentane-1,4-dione
	
(9)	(10)
3-méthylbut-3-én-2-ol	N-éthyl-N-(2-chloropropyl)benzylamine
	

(11)	(12)
Acide 4-cyanobutanoïque	Acide 3-formylpentanoïque
	
(13)	(14)
6-éthyl-2,4,8-triméthylnonane	
	
(15)	

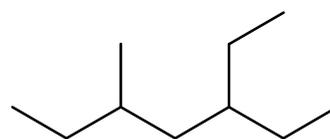
Exercice I-06

(1) 4-éthyl-2-méthylpentane



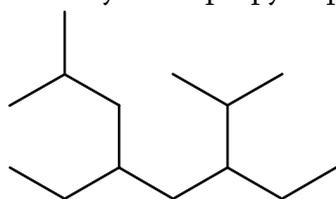
Corrigé: **2,4-diméthylhexane**

(2) 5-éthyl-3-méthylheptane



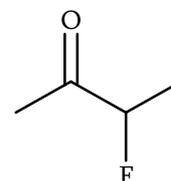
Corrigé: **3-éthyl-5-méthylheptane**

(3) 3-isobutyl-5-isopropylheptane



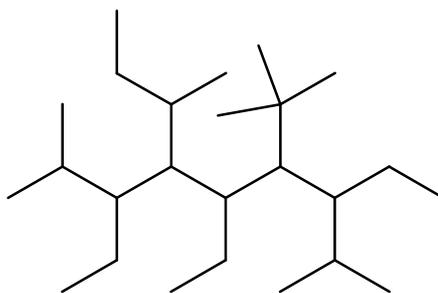
Corrigé : **3,5-diéthyl-2,7-diméthyl-octane**

(4) 2-fluoro-3-oxobutane



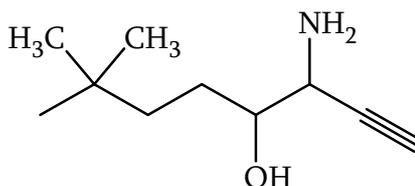
Corrigé : **3-fluorobutan-2-one**

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



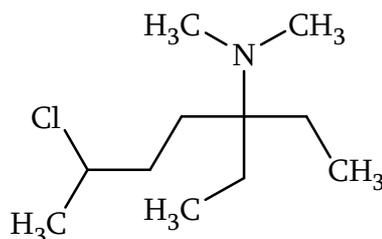
Corrigé: 4-(*sec*-butyl)-6-(*tert*-butyl)-3,5,7-triéthyl-2,8-diméthylnonane

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



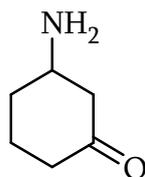
Corrigé: 3-amino-7,7-diméthyl-oct-1-yn-4-ol

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



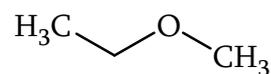
Corrigé: 6-chloro-3-éthyl-N,N-diméthylheptan-3-amine

(8) 3-oxocyclohexylamine



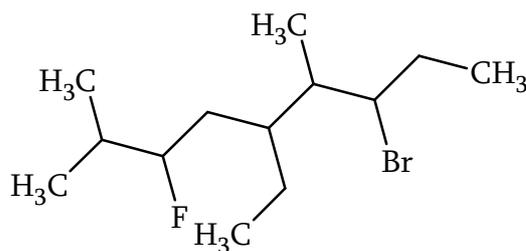
Corrigé: 3-aminocyclohexanone

(9) Ethoxyméthane



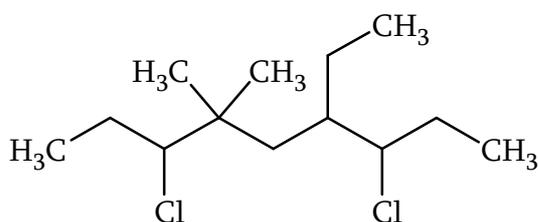
Corrigé: Méthoxyéthane ou bien méthyl éthyl éther

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



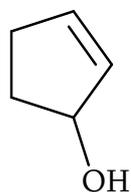
Corrigé: 7-bromo-5-éthyl-3-fluoro-2,6-diméthylnonane

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



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

(12) cyclopent-1-ène-3-ol

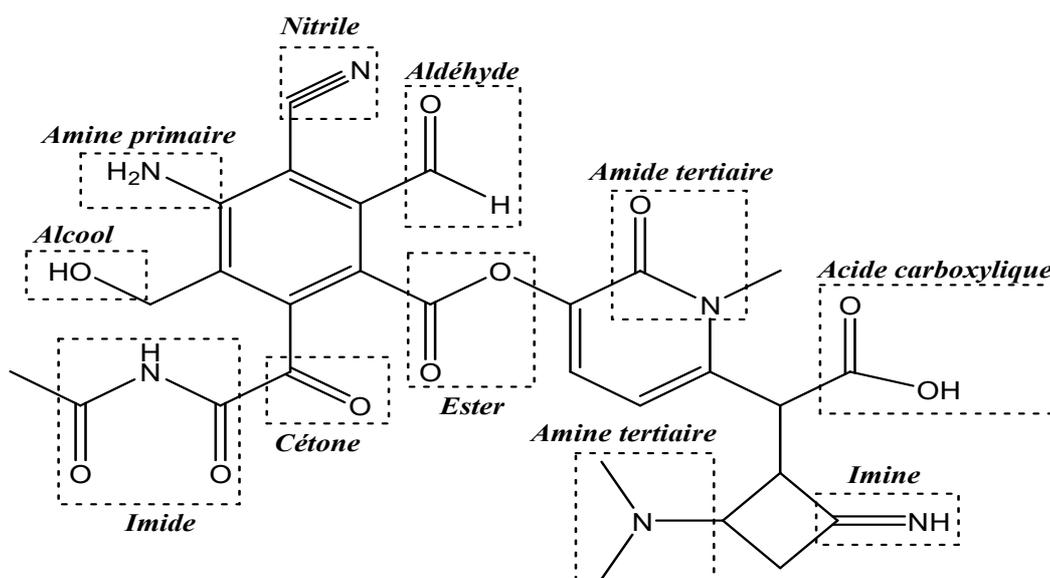


Corrigé : Cyclopent-2-énol

Exercice I-07

Les réponses correctes sont 3, 4 et 5.

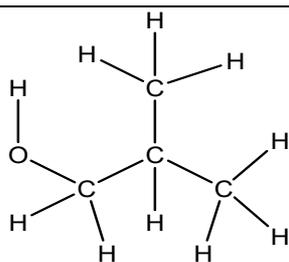
Exercice I-08



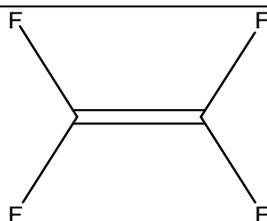
Exercice I-09

Les réponses correctes sont a, c, f et g

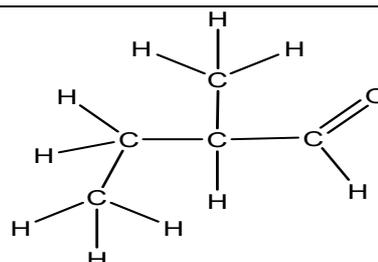
Exercice I-10



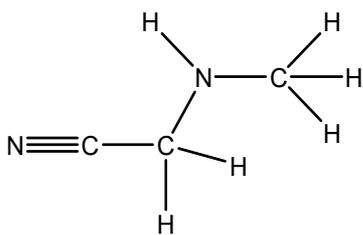
(a): 2-méthylpropan-1-ol



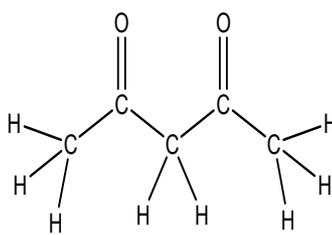
(b): Tétrafluoroéthylène



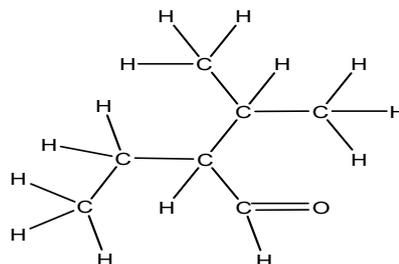
(c): 2-méthylbutanal



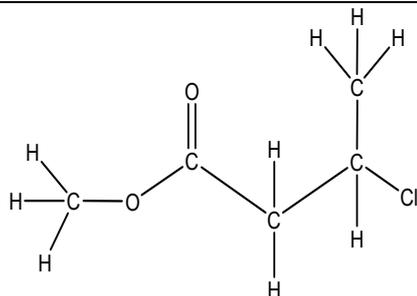
(d): Méthylaminoacetonitrile



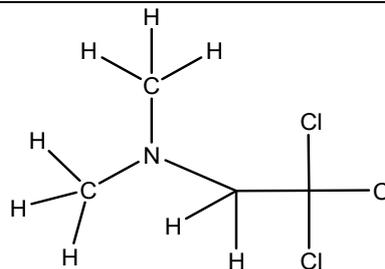
(e): Pentane-2,4-dione



(f): 2-Ethyl-3-méthylbutanal

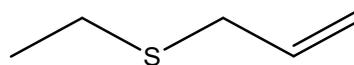
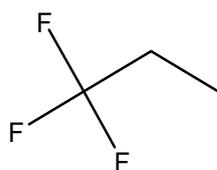
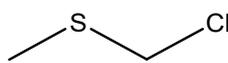
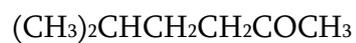
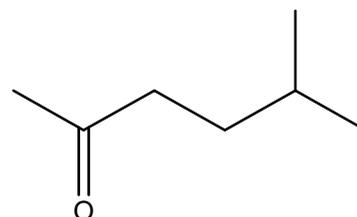
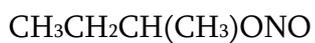
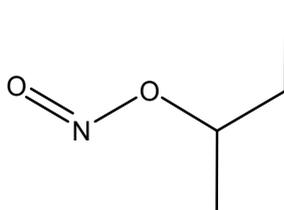
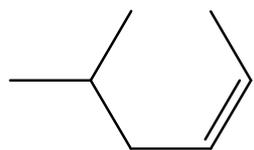


(g): Méthyl 3-chlorobutanoate



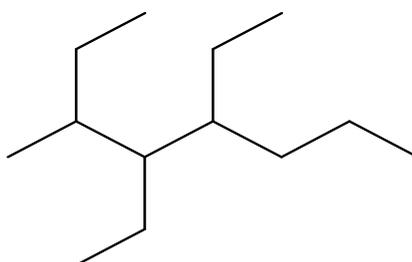
(h): 2,2,2-trichloro-N,N-diméthylethanamine

Exercice I-11

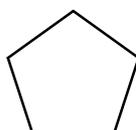


Exercice I-12

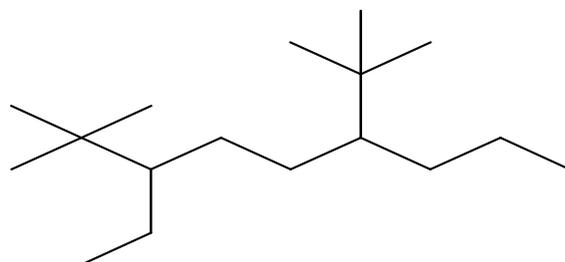
1) Une chaîne principale de sept carbones avec 3 ramifications de 2 carbones chacune :



2) Un composé carbocyclique de cinq carbones :

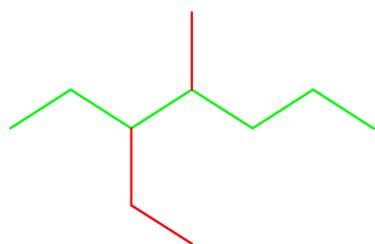


3) Une chaîne principale de neuf carbones avec deux ramifications méthyles, une ramification éthyle et une ramification tert-butyle :



Exercice I-13

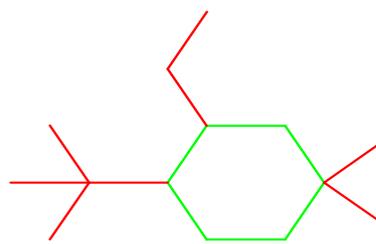
Les chaînes principales sont dessinées en vert, les substituants en rouge :



(1)

7 carbones à heptane

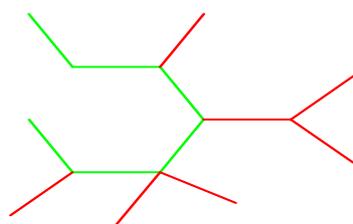
2 : (méthyle et éthyle)



(2)

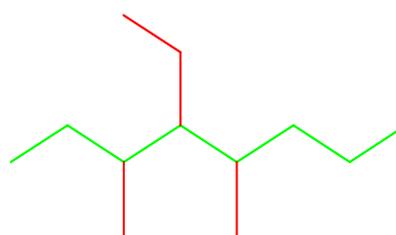
6 carbones à hexane

4 : (tert-butyle, éthyle et 2 méthyles)



(3)

7 carbones à heptane

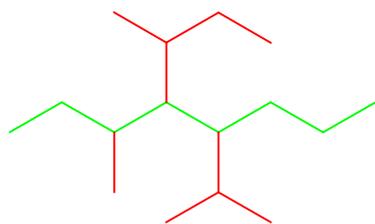


(4)

8 carbones à octane

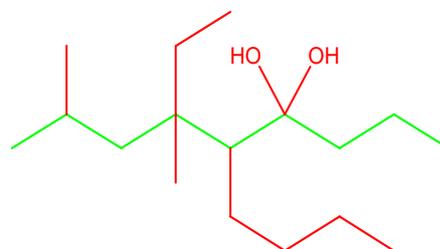
5 : (4 méthyles et isopropyl)

3 : (2 méthyles et 1 éthyle)



(5)

8 carbones à octane

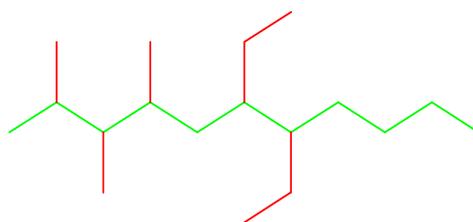


(6)

9 carbones à nonane

3 : (méthyle, sec-butyle et isopropyl)

6 : (Butyle, éthyle, 2 méthyles et 2 alcools)



7)

11 carbones à undécane

5 : (3 méthyles et 2 éthyles)

Exercice I-14

- 1) 3-Heptyn-1-ol
- 2) 7-hydroxyheptan-2-one
- 3) 2,3-diméthylbutan-1-amine
- 4) Tert-butyle
- 5) 3-amino-4-oxohept-6-ynal
- 6) acide 3-aminopropanoïque

- 7) 4-chloro-N,N-diméthyl-pentane-2,3-diamine
- 8) 1-cyclopentyléthane
- 9) 5-fluoro-N,N-diméthyl-hexane-2,3-diamine
- 10) 1-propyl-2,4-diméthylcyclohexène
- 11) 3-oxobutanoate de méthyle
- 12) 1-(but-3-èn-1-yl)cyclopent-3-ène
- 13) 3-N,N-diméthylaminohex-5-énoate de méthyle
- 14) 4-Chloro-5-cyclobutyl-6-méthylnon-2-èn-7-yne
- 15) N-méthyl-2-bromo-3,4,5-trifluorohexanamide
- 16) 3-Amino-4-oxohex-5-ynal
- 17) Acide 7-formyl-4,5-diméthyl-octa-4,6-dièn-2-ynoïque
- 18) 3-Cyclopropyl-2,4,5-triméthylhepta-1,6-diène
- 19) Acide 4-cyano-3-hydroxyhex-5-énoïque
- 20) 2-Bromo-6-chloro-4-phénylheptane

Exercice I-15

La masse molaire relative de ce composé hydrocarbure C_xH_y est calculé suivant la formule suivante :

$$M = 29 \times 1,94 = 56,26 \text{ g/mol}$$

Pour le carbone, on peut poser l'égalité :

$$100/56,26 = 85,7/12X$$

$$\rightarrow X = 4,017$$

$$X \approx 4$$

$$\rightarrow Y = 56,26 - 48,21 = 8,05$$

$$Y \approx 8$$

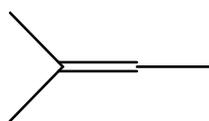
Donc la formule moléculaire du composé analysé est C_4H_8



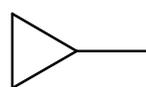
but-1-ène



but-2-ène



méthylpropène

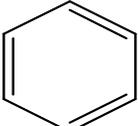
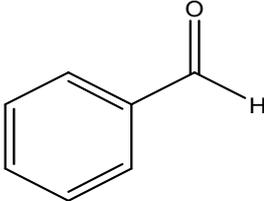
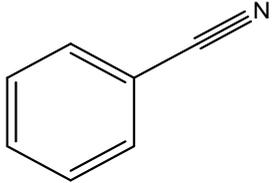


méthylcyclopropane

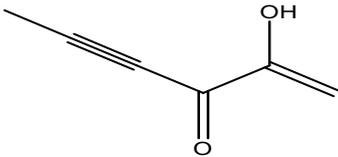
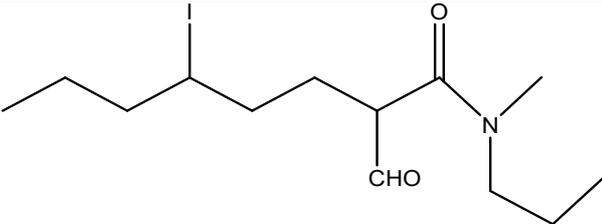
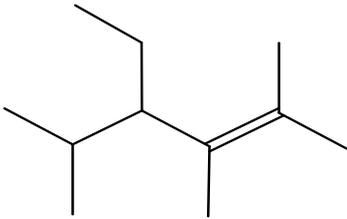
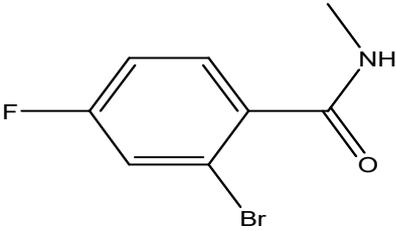
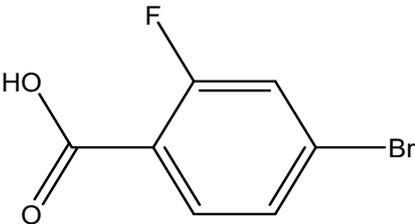
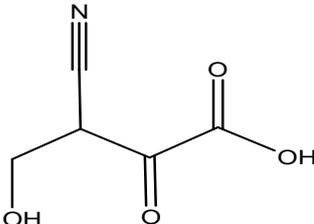


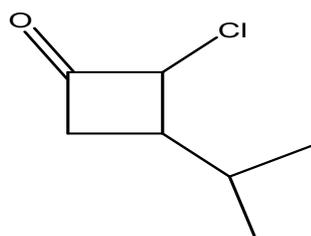
cyclobutane

Exercice I-16

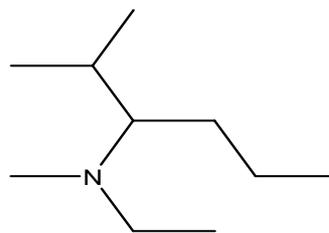
Formule brute	C_6H_6	C_7H_6O	C_7H_5N
Nomenclature	Benzène	Benzaldéhyde	Benzonitrile
Degré d'insaturation	4	5	6
Structures			

Exercice I-17

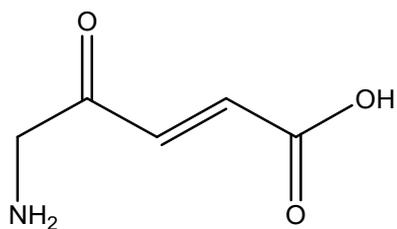
	
(1)	(2)
	
(3)	(4)
	
(5)	(6)



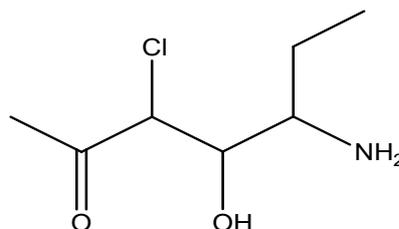
(7)



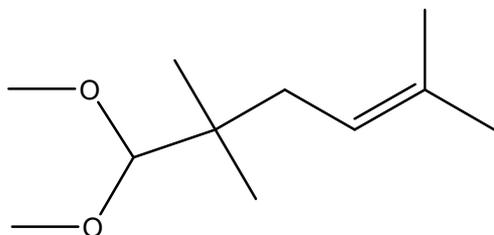
(8)



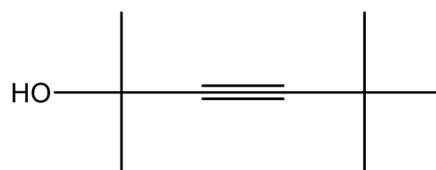
(9)



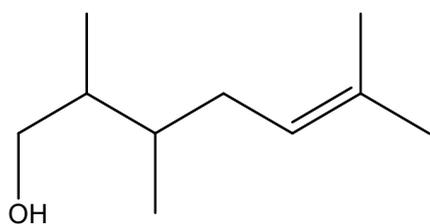
(10)



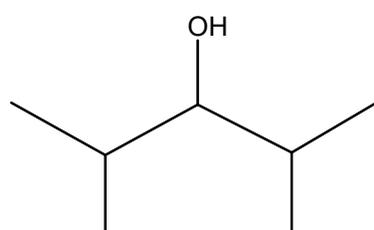
(11)



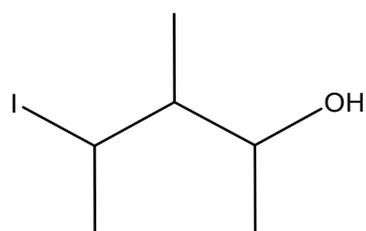
(12)



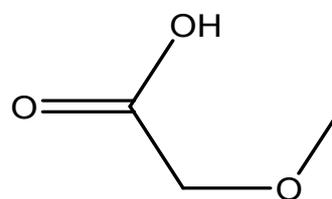
(13)



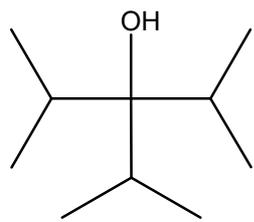
(14)



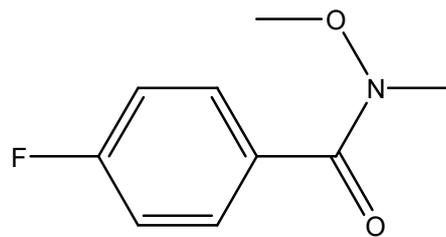
(15)



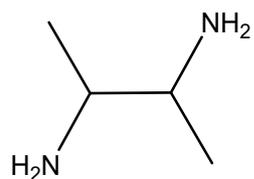
(16)



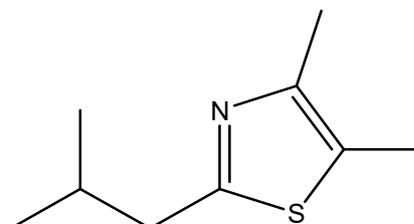
(17)



(18)



(19)



(20)

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

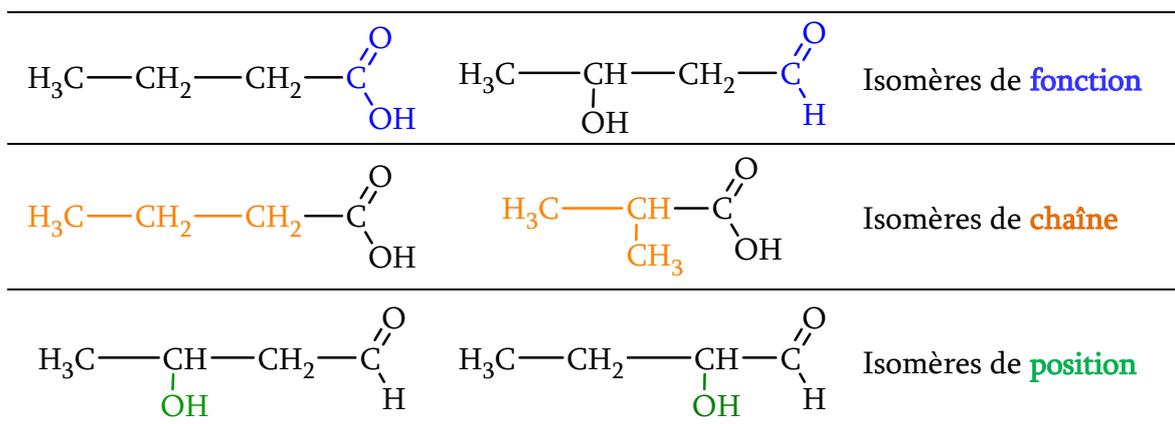
n_H : le nombre d'hydrogène

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 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

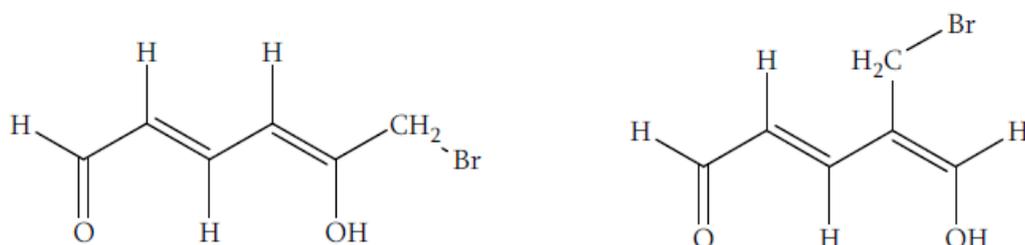


Exercice II-03

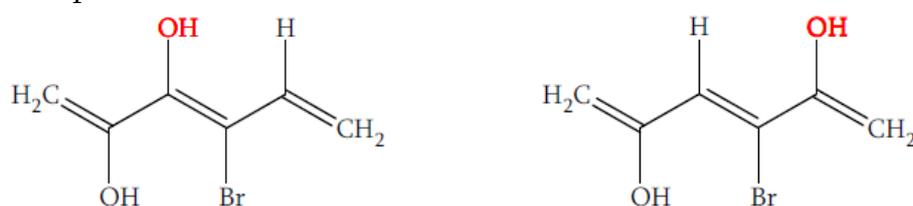
1) $\text{C}_6\text{H}_7\text{BrO}_2$, $\text{Ni} = (2n_{\text{C}} + 2 - n_{\text{H}} + n_{\text{N}} - n_{\text{X}}) / 2 = (2 \cdot 6 + 2 - 7 - 1) / 2 = 3$ insaturations.

2) On peut avoir un nombre infini de formes développées à partir de cette forme brute, mais à titre d'exemple on cite les formes suivantes :

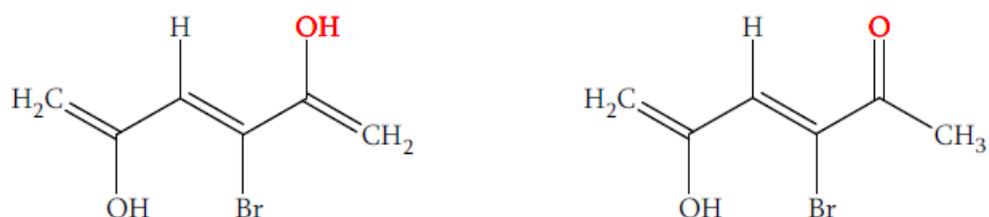
a. isomère de chaîne :



b. isomère de position :



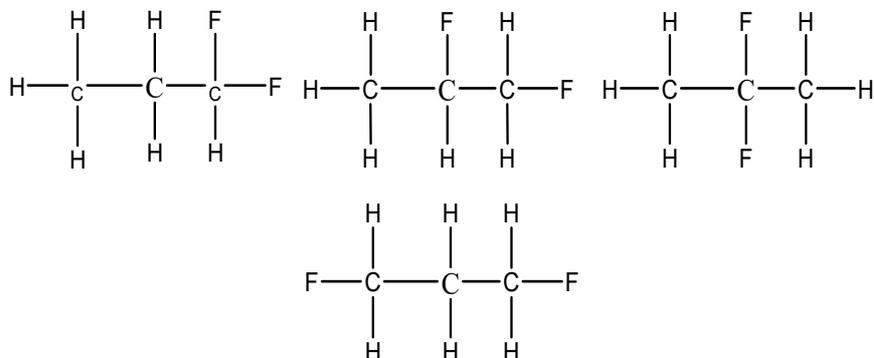
c. isomère de fonction :



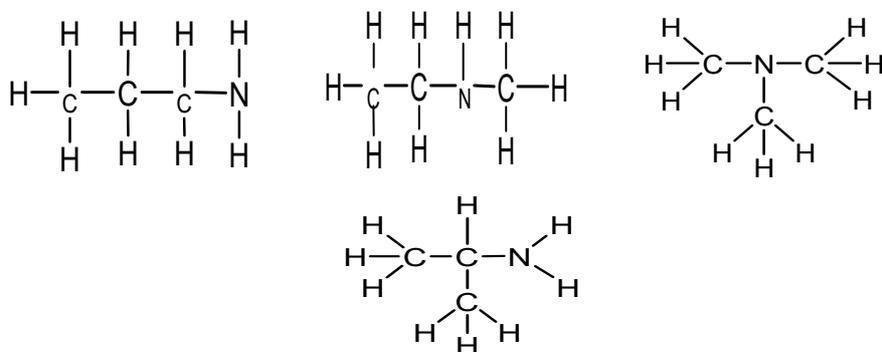
Exercice II-04

Les formules développées de tous les isomères :

1) $C_3H_6F_2$:



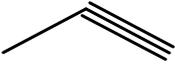
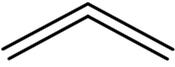
2) C_3H_9N :



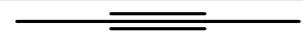
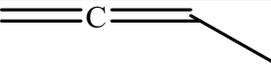
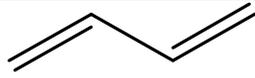
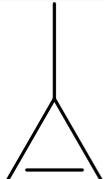
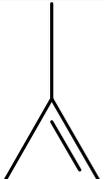
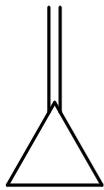
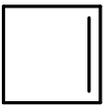
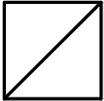
Exercice II-05

Pour la formule brute $C_xH_yO_zN_t$, le nombre d'insaturation $N_i = (2x+2-y+t)/2$.

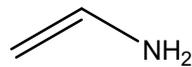
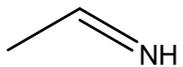
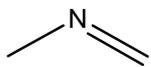
1) C_3H_4 , le nombre d'insaturation $N_i = (6+2-4+0)/2 = 2$ (c'est-à-dire : 1 triple liaison, 2 doubles liaisons, 2 cycles ou une double liaison et un cycle)

Une triple liaison	 Prop-1-yne
Deux doubles liaisons	 Propa-1,2-diene
Une double liaison et un cycle	 Cyclopropène

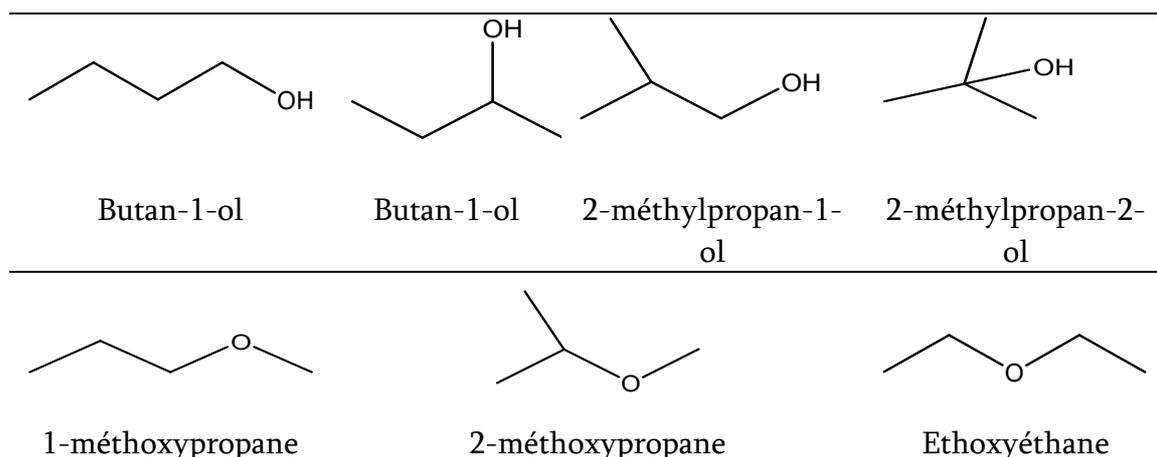
2) C_4H_6 , le nombre d'insaturation $N_i = (8+2-6+0)/2 = 2$ (c'est-à-dire : 1 triple liaison, 2 doubles liaisons, 2 cycles ou une double liaison et un cycle)

Une triple liaison		
	But-2-yne	But-1-yne
Deux doubles liaisons		
	Buta-1,2-diene	Buta-1,3-diene
Une double liaison et un cycle		
	3-méthylcycloprop-1-ène	1-méthylcycloprop-1-ène
		
	Méthylènegcyclopropane	Cyclobutène
Deux cycles		
	Bicyclobutane	

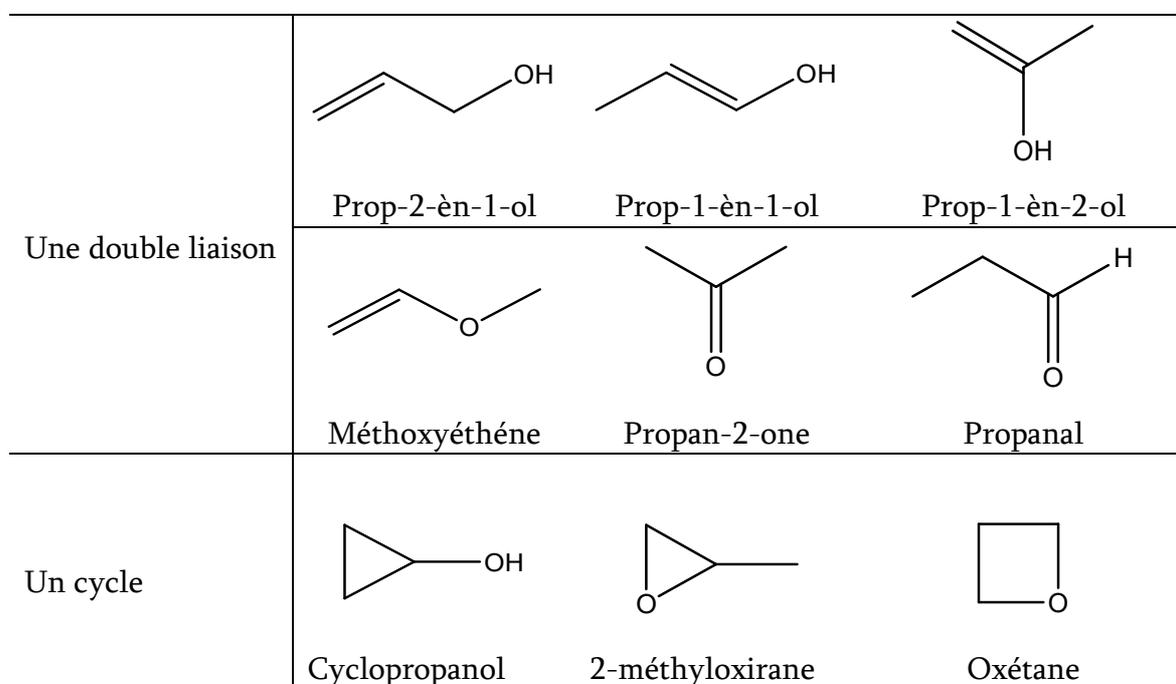
3) C_2H_5N , le nombre d'insaturation $N_i = (4+2-5+1)/2 = 1$ (c'est-à-dire : une double liaison ou un cycle). Donc les isomères de constitution possibles sont :

Une double liaison			
	Ethenamine	Ethanimine	N-méthylènemethanamine
Un cycle			
	Aziridine		

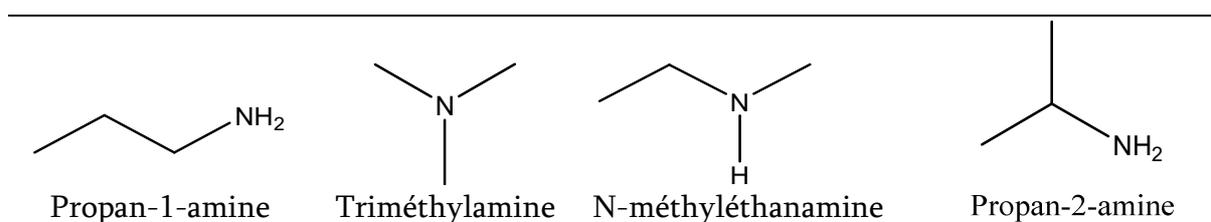
4) $C_4H_{10}O$, le nombre d'insaturation $N_i = (8+2-10+0)/2 = 0$. Donc les isomères de constitution possibles sont :



5) Pour C_3H_6O , le nombre d'insaturation $N_i = (6+2-6+0)/2 = 1$ (c'est-à-dire : une double liaison ou un cycle). Donc les isomères de constitution possibles sont :

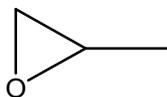


6) Pour C_3H_9N , $N_i = (8+2-10+0)/2 = 0$. Les isomères de constitution possibles sont :

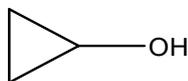


Exercice II-06

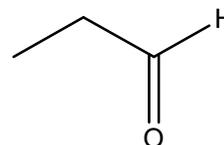
Les formules semi-développées des composés de formule brute C_3H_6O , se limitant aux formules ayant des liaisons carbone-carbone simples.



2-méthylloxirane



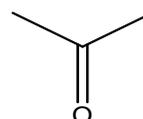
Cyclopropanol



Propanal



Oxétane



Propan-2-one

Exercice II-07

(1)

Substituant	Rang 1 Rang 2		Ordre de priorité
—OH	—O—	H	2
—OCH ₃	—O—	C	1
—CH ₃	—C—	H H H	4
—CH ₂ OH	—C—	O H H	3

(2)

Substituant		Ordre de priorité
—CN		3
—NHCH ₃		1
—CH ₂ NH ₂		4
—NH ₂		2

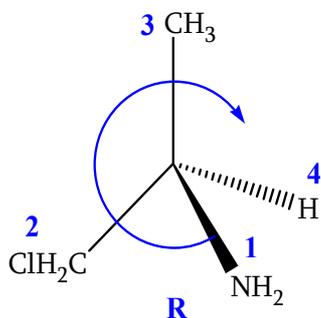
(3)

Substituant		Ordre de priorité
—COOH		1
—COCH ₃		3
—CHO		4
—CONH ₂		2

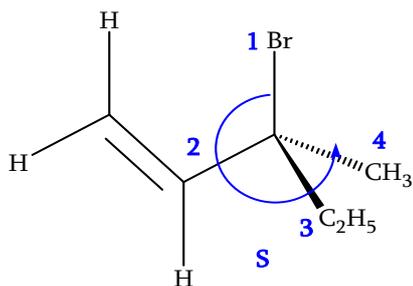
(4)

Substituant		Ordre de priorité
---CH=CH_2		2
$\text{---CH(CH}_3)_2$		3
$\text{---C(CH}_3)_3$		1
$\text{---CH}_2\text{CH}_3$		4

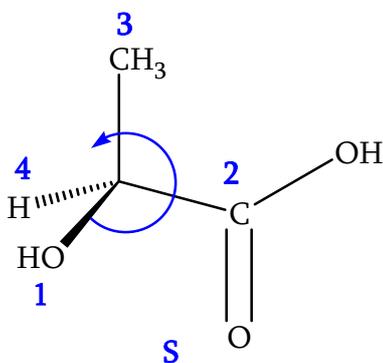
Exercice II-08



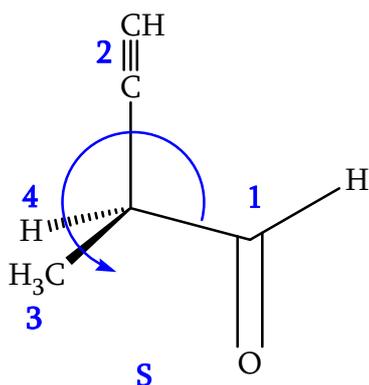
Substituant		Ordre de priorité
---NH_2		1
$\text{---CH}_2\text{Cl}$		2
---CH_3		3



Substituant	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		2

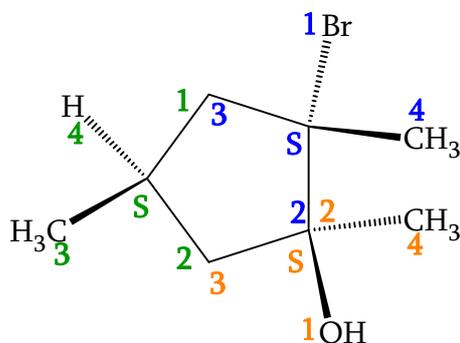


Substituant	Rang 1 Rang 2	Ordre de priorité
—COOH		1
—C≡CH		2

Exercice II-09

1)

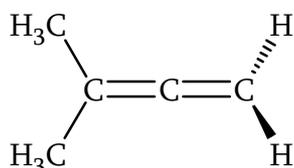
a. La molécule possède trois carbones asymétriques :



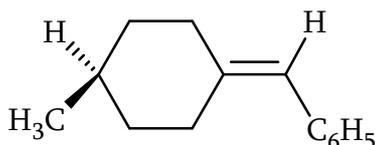
b. La molécule possède trois atomes asymétriques et aucune autre source d'asymétrie. On peut donc a priori prévoir au maximum $2^3 = 8$ stéréoisomères de configuration. Comme, de plus, aucun plan ou centre de symétrie ne peut apparaître dans aucun de ces

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.

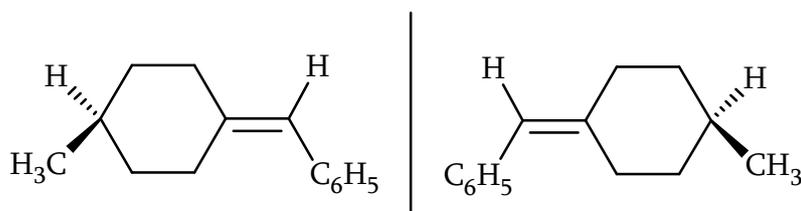
2) Les molécules suivantes sont-elles chirales ?



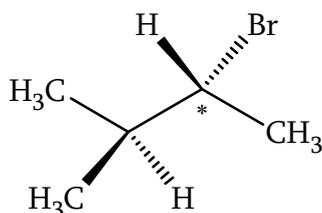
Cette molécule possède un plan de symétrie, celui de la feuille: elle est donc **achirale**. Elle possède aussi un plan de symétrie perpendiculaire à la feuille, contenant les trois atomes de carbone de la fonction allène et les deux hydrogènes, mais il suffit de mentionner un seul plan de symétrie pour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



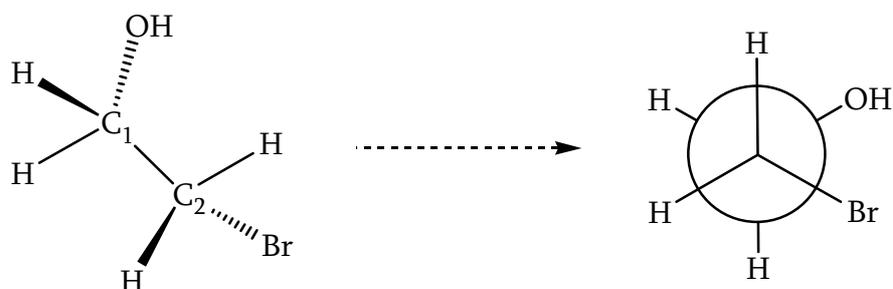
En tentant de superposer la partie droite et la partie gauche de ces molécules, par exemple les groupes phényles et les hydrogènes, on voit que les méthyles et les hydrogènes opposés ne se superposent pas. Ces deux molécules sont différentes. Donc la molécule est **chirale**.



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

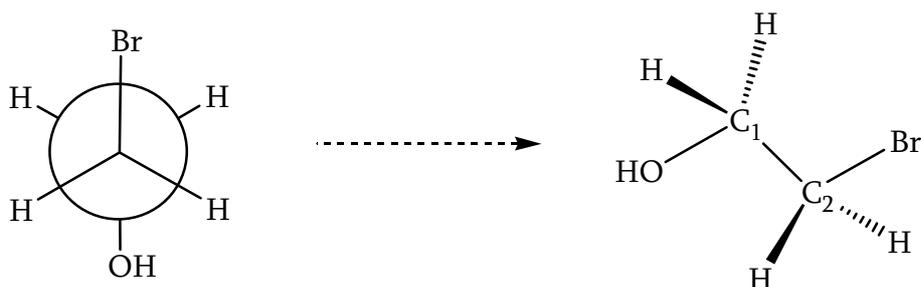
Exercice II-10

1)



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

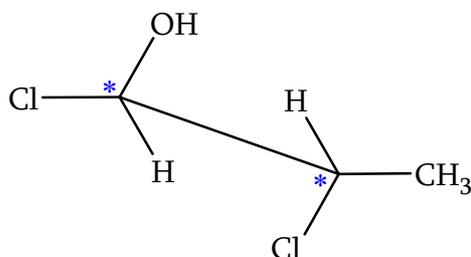
2)



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

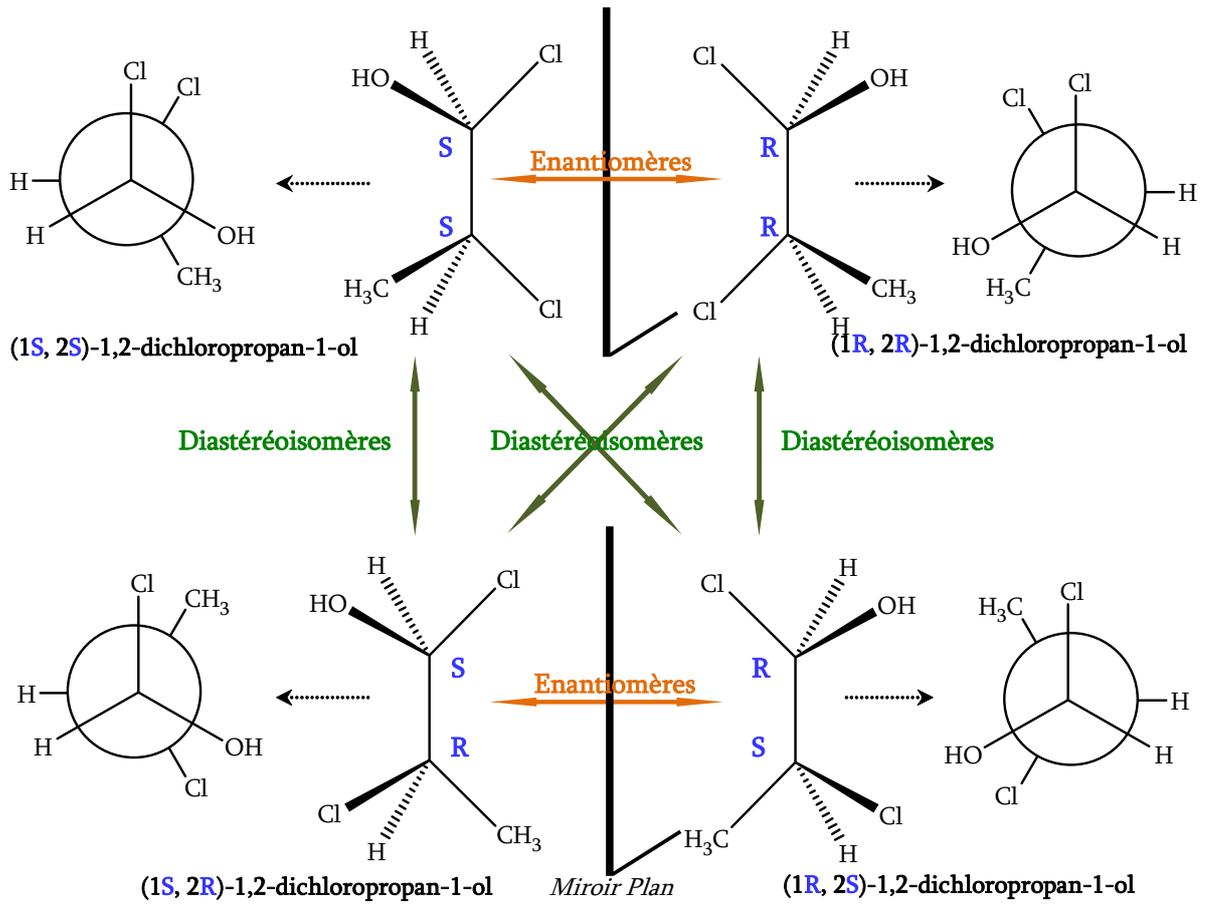
Exercice II-11

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

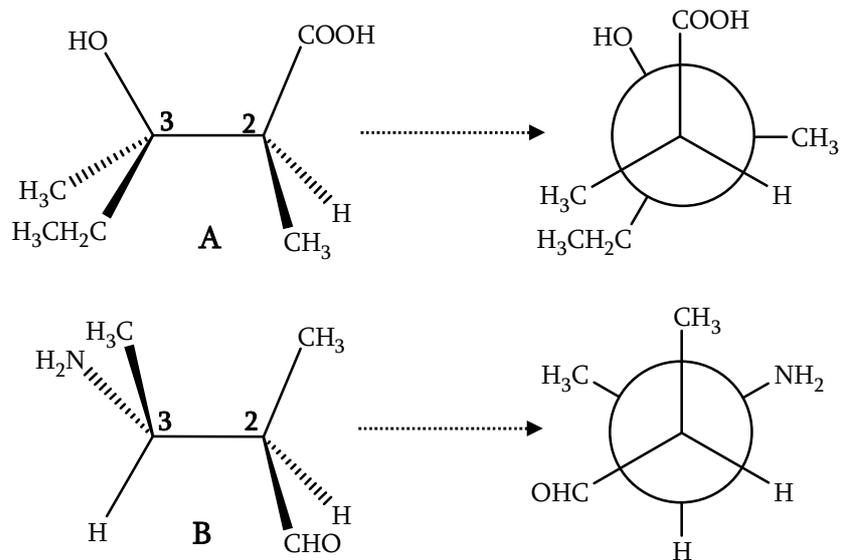


2) Elle dispose de $2^2 = 4$, soit quatre stéréoisomères.

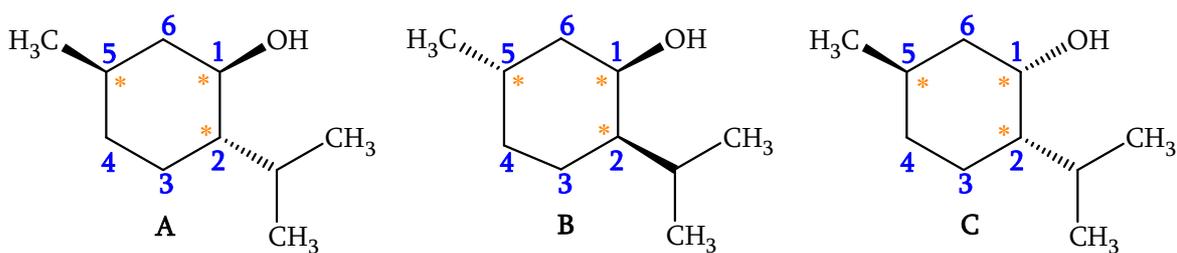
3) et 4)



Exercice II-12

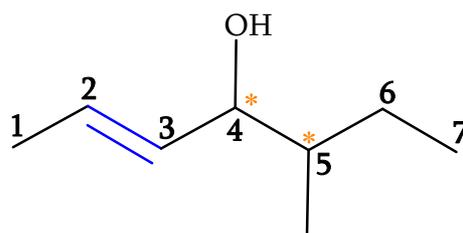


Exercice II-13



Molécule	Relation d'isomérisie	Configuration		
		C ₁	C ₂	C ₃
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-14



5-méthylhept-2-én-4-ol

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

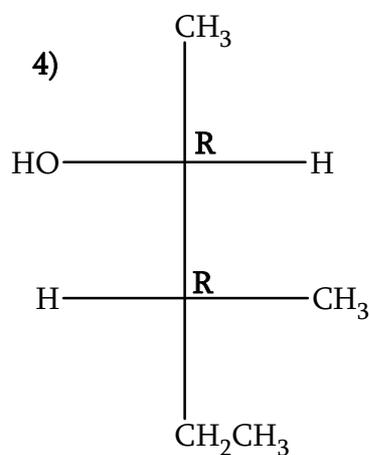
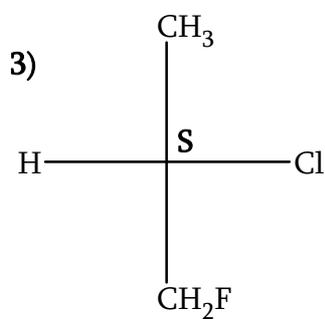
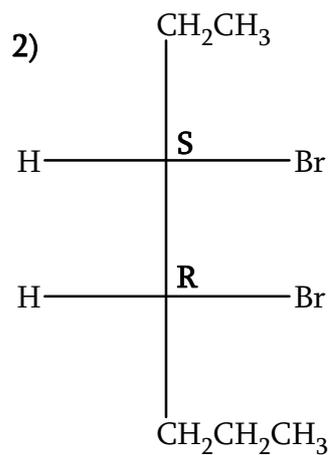
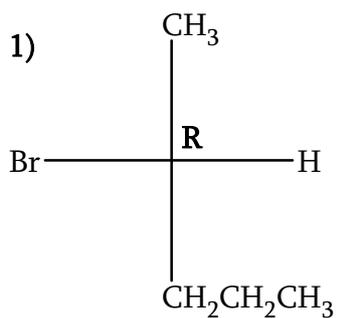
Il y a 1 C=C $\Rightarrow 2$ isomères de configuration **Z, E** pour chaque stéréoisomère.

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);

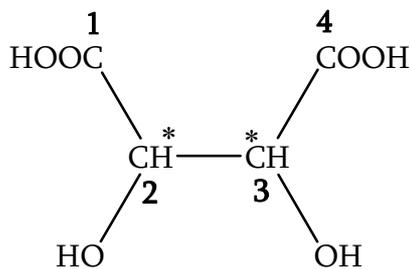
(2E, 4S, 5S); (2Z, 4S, 5S).

Exercise II-15

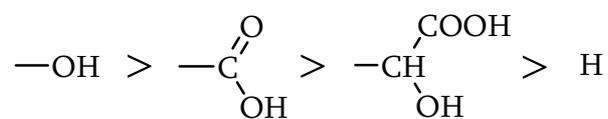


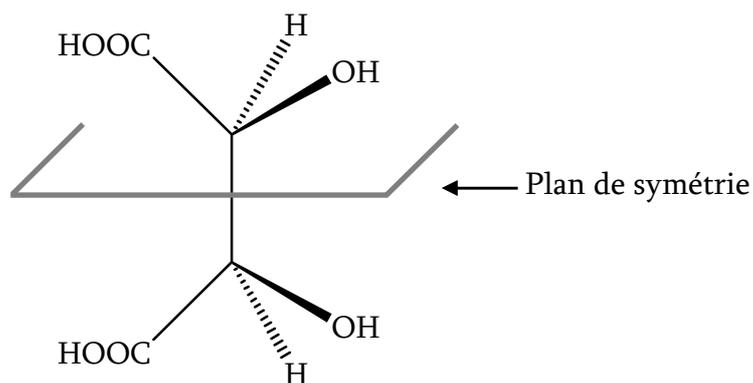
Exercise II-16

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).

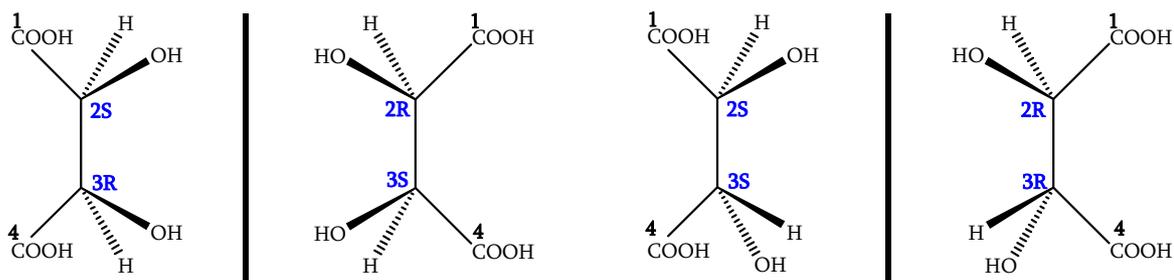
Un couple d'énantiomères (II et III).

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

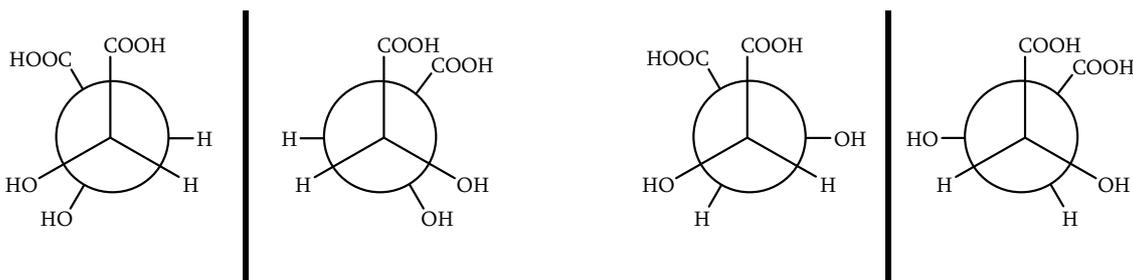
II et III mélange racémique.

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.

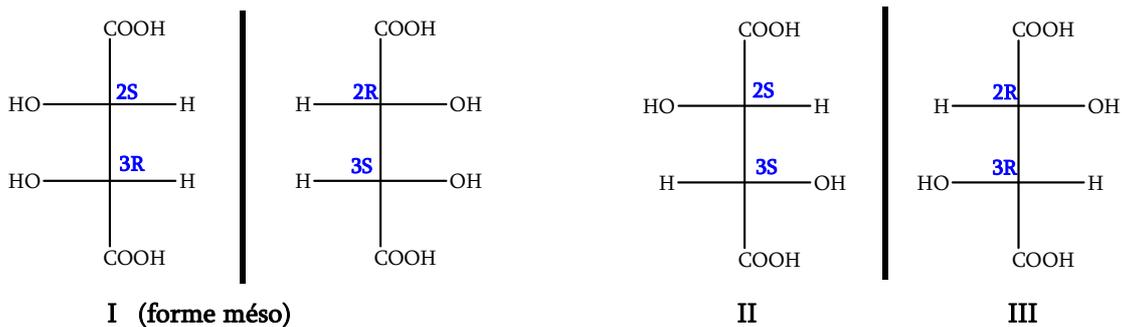
Projection de Cram



Projection de Newman



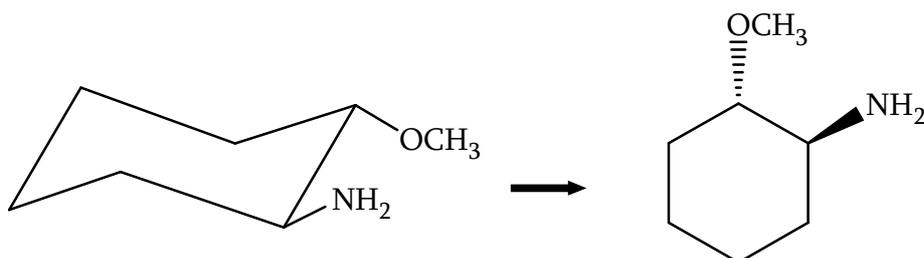
Projection de Fischer



Exercice II-17

Molécule (A)

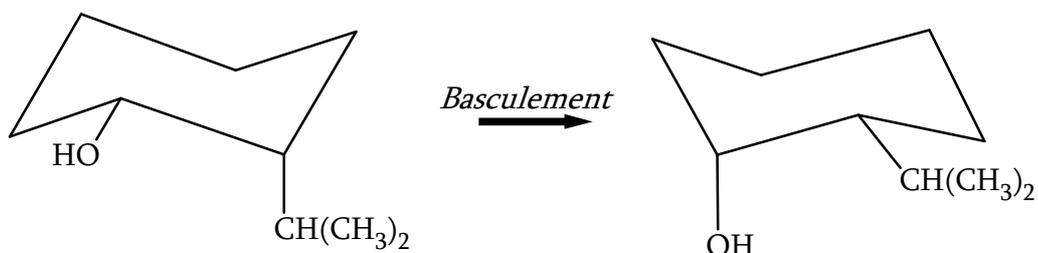
- 1) Configuration **trans**.
- 2) La conformation présentée est la plus stable (les deux substituants en position équatoriale).
- 3) Projection plane :



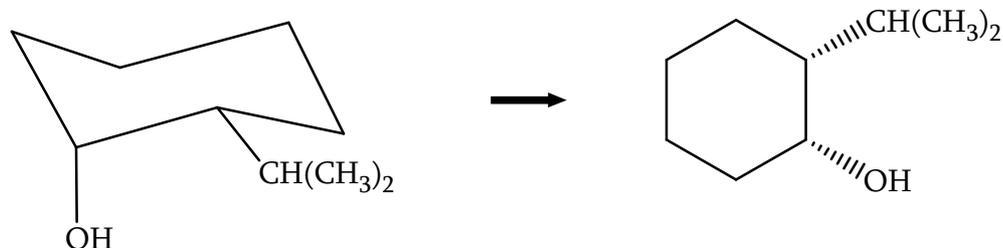
Molécule (B)

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 :



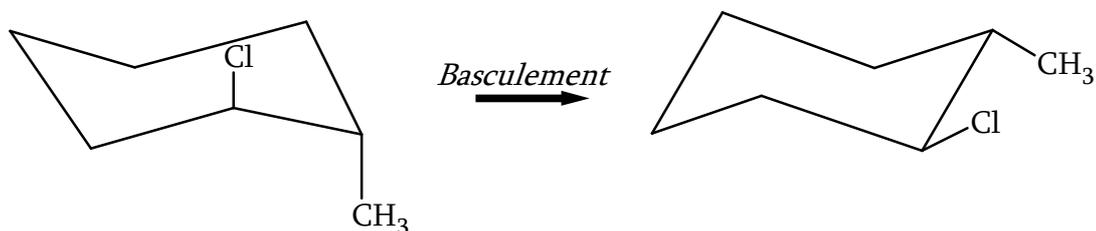
3) Projection plane :



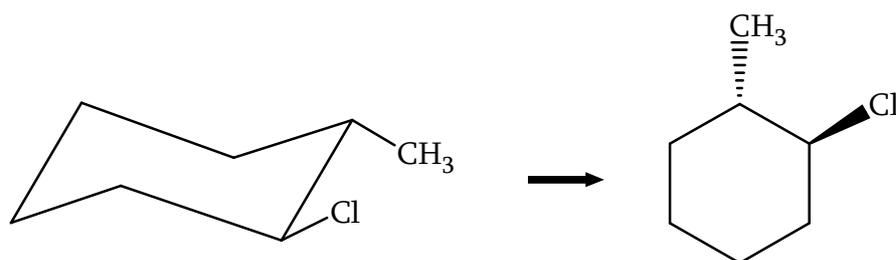
Molécule (C)

1) Configuration **trans**.

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



3) Projection plane :

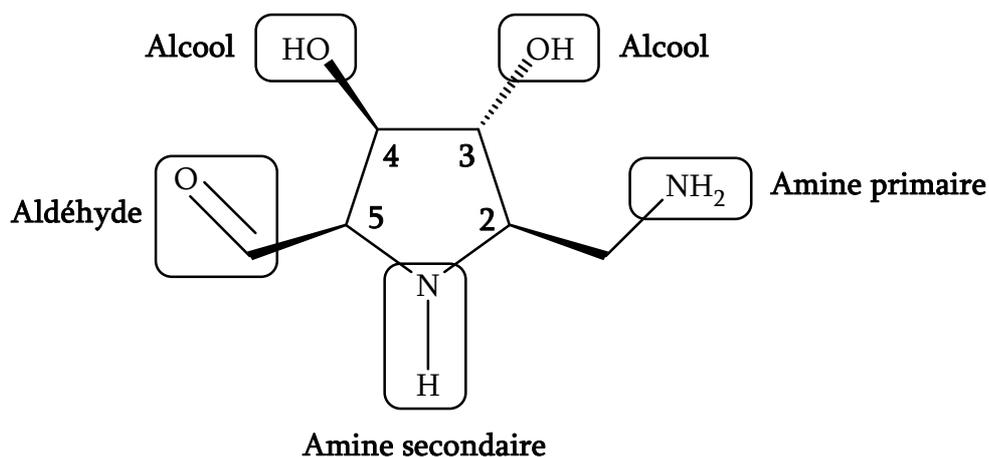


Exercice II-18

1)

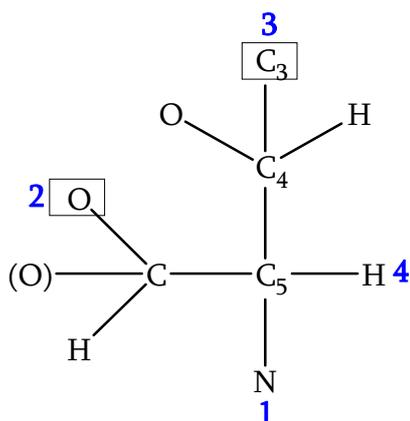
a. La formule brute de l'azasucré **A** est : $C_6H_{12}O_3N_2$

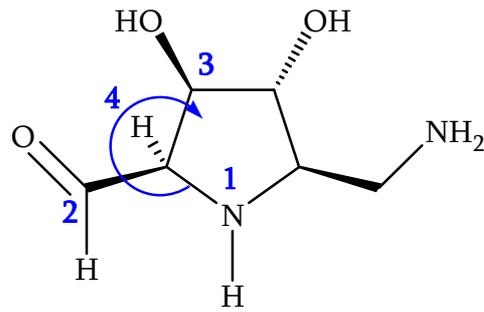
b. L'azasucré contient les fonctions aldéhyde, alcool et amine :



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

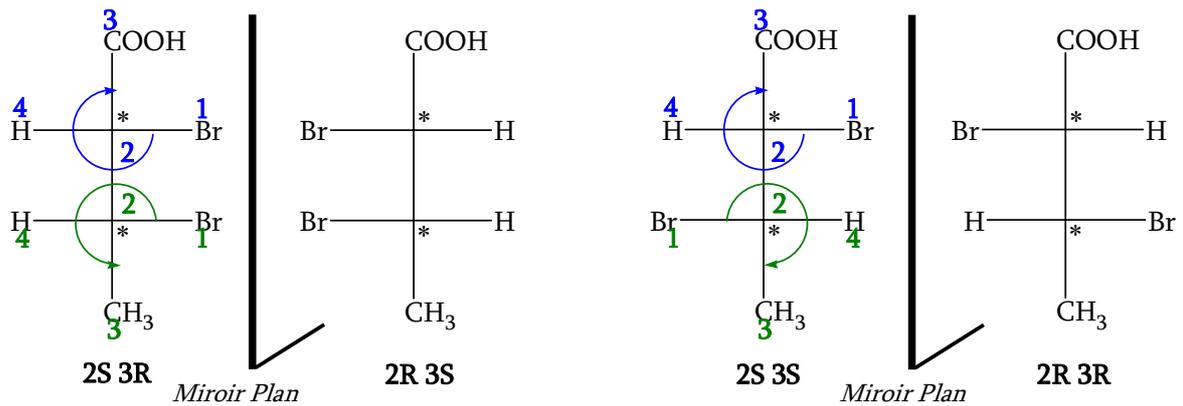
2) a. On remarque que $\alpha < 0$ donc cette substance est lévogyre.

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

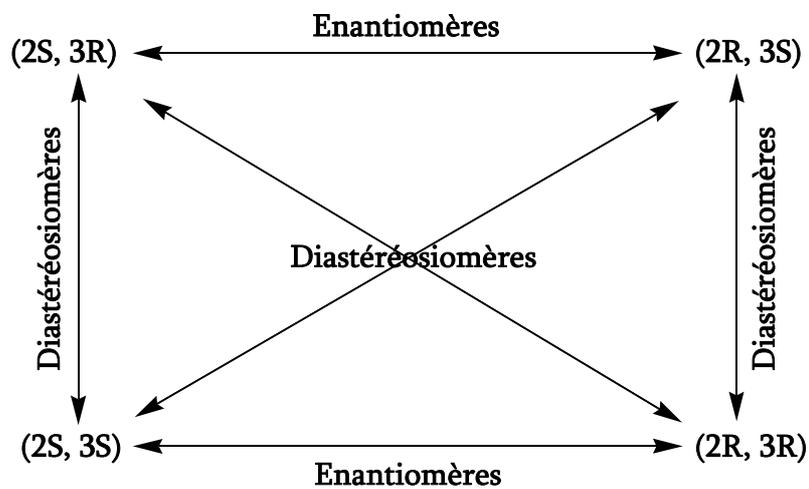
c. On aurait $C = \frac{\alpha}{[\alpha]_{\lambda}^T} = \frac{-14,8}{-92 \cdot 2} = 0,080 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Exercice II-19

1) a.



b.



▪ Deux couples énantiomères :

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

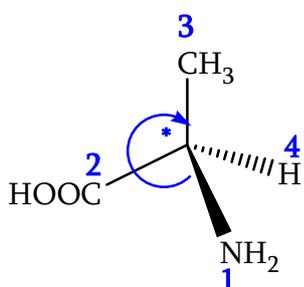
▪ Quatre couples diastéréoisomères:

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

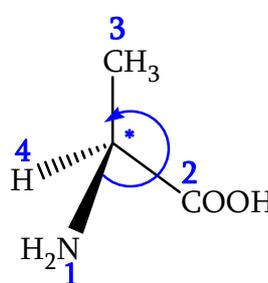
c. Tous les stéréoisomères sont optiquement actifs (chirales), car aucun d'eux ne présente un élément de symétrie.

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

2) a.



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



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

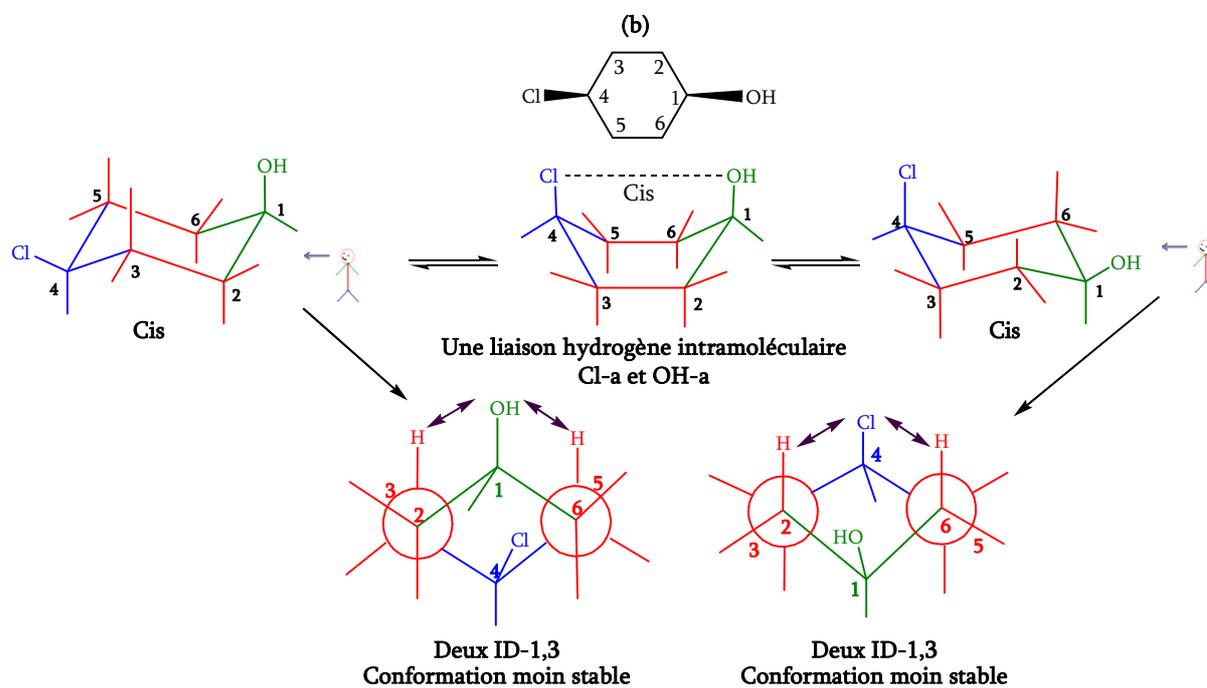
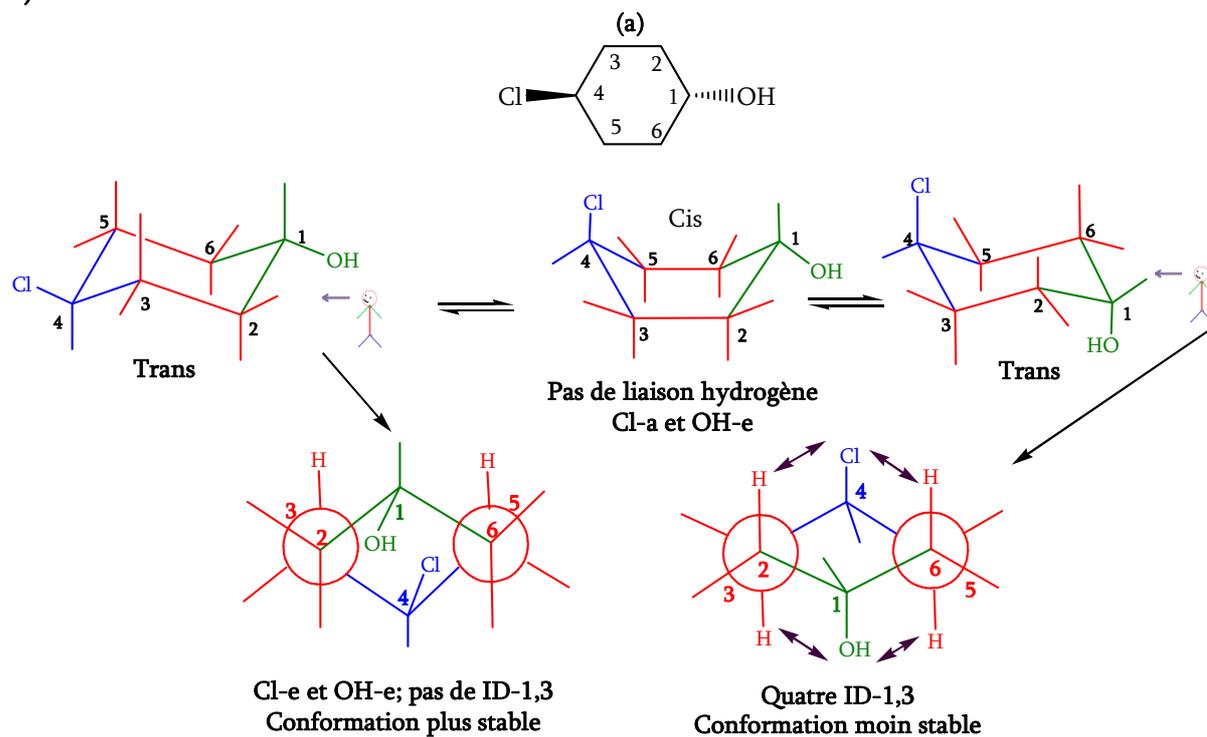
$$\alpha_2 = [(-8,5) \times 2 \times 0,2] + [(+8,5) \times 2 \times 0,2]$$

$$\alpha_2 = 0^\circ$$

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

Exercice II-20

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 y a deux stéréoisomères géométriques : cis et trans.

3)

(a) : (trans)-4-chlorocyclohexanol

(b) : (cis)-4-chlorocyclohexanol

Exercice II-21

1)

I : pent-2-ène,

II : acide 2-bromobut-2-énoïque,

III : 4-chloro-2-méthyl-3-phénylbut-2-én-1-ol

2)

I: $\text{CH}_3 > \text{H}$ et $\text{CH}_2\text{CH}_3 > \text{H}$,

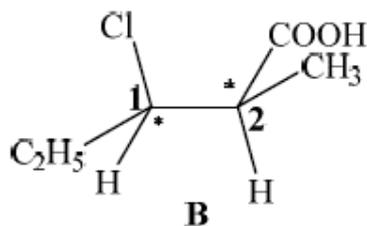
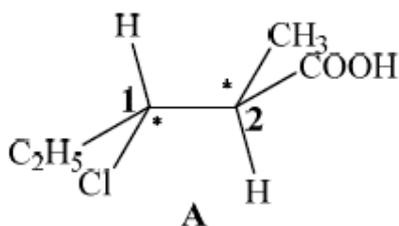
II: $\text{CH}_3 > \text{H}$ et $\text{Br} > -\text{CO}_2\text{H}$,

III: $\text{ClH}_2\text{C} > \text{C}_6\text{H}_5$ et $\text{CH}_2\text{OH} > -\text{CH}_3$

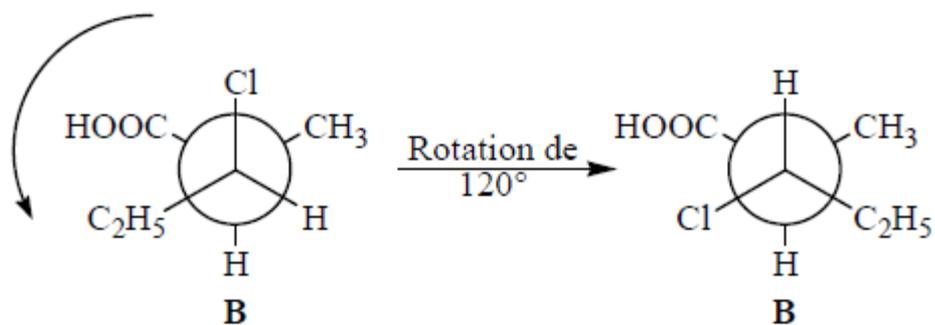
Donc : I (E), II (Z), III (E)

Exercice II-22

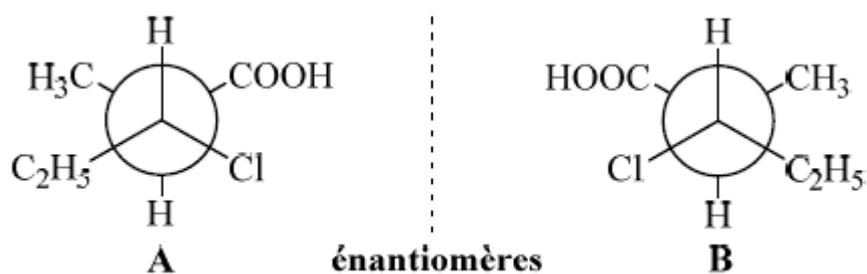
- 1) Les deux carbones C1 et C2 des deux composés A et B sont des carbones asymétriques.



Si on fait une rotation de 120° sur le carbone C1, on aura :



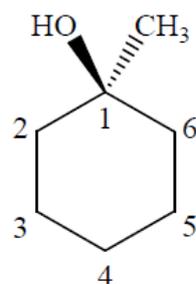
Et si on compare maintenant le A avec le B :



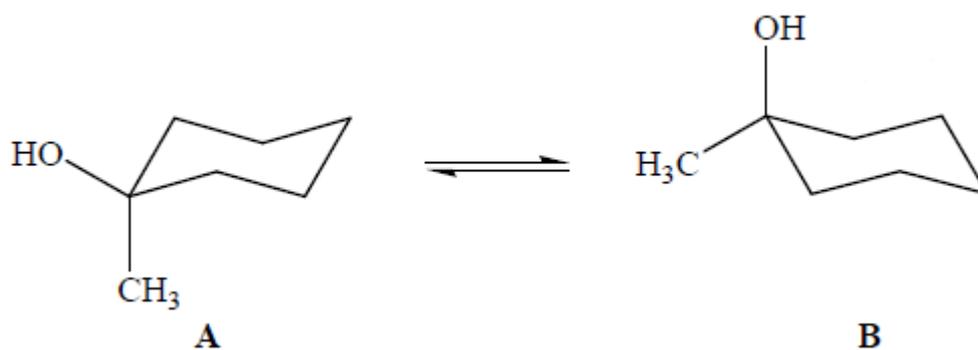
On voit bien que l'un est l'image de l'autre, donc ils sont des énantiomères.

Exercice II-23

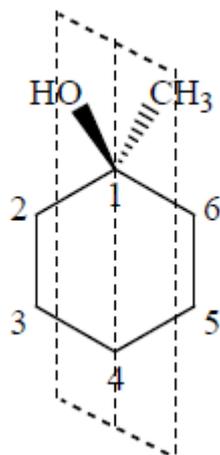
1) Les deux conformères chaise en équilibre de la molécule :



1-méthylcyclohexan-1-ol



- 2) Le conformère le plus stable correspond au substituant le plus volumineux en position équatoriale. Dans ce cas, le conformère B où le méthyle (plus volumineux que le groupe OH) est en position équatoriale.
- 3) Cette molécule n'est pas chirale à cause du plan de symétrie porté par les groupes OH et CH₃ qui la coupe en deux passant par le carbone 1 et 4.

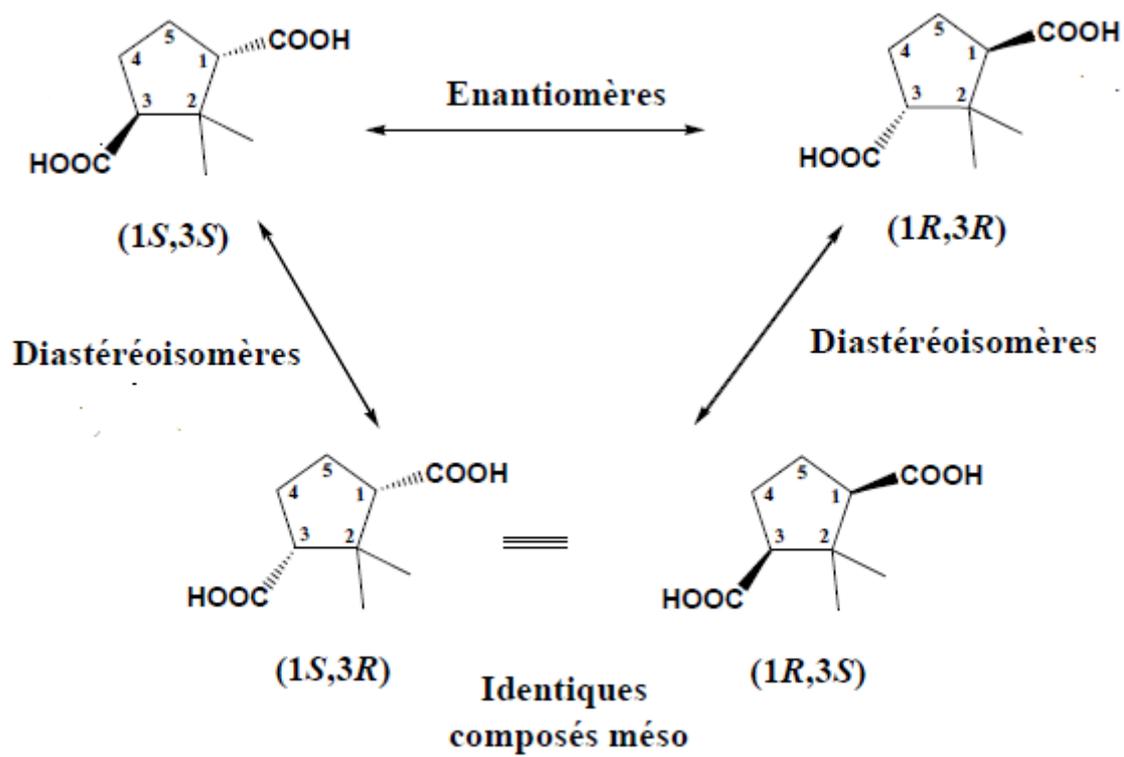


Exercice II-24

- 1) Les carbones asymétriques dans la structure par des astérisques (*) :

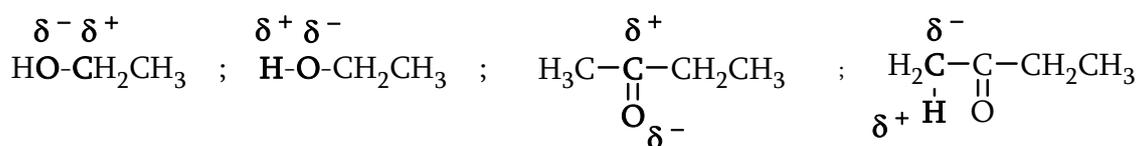
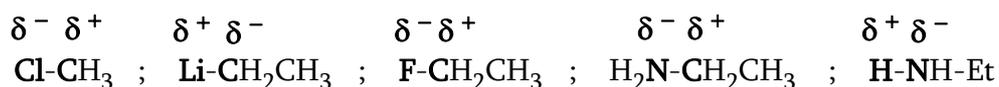


- 2) La molécule A est achirale car elle possède un plan de symétrie.
- 3) La molécule A possède deux C* + plan de symétrie : $2^2 - 1 = 3$ stéréoisomères.
- 4) Projection de CRAM :



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 électro-négativité et une charge partielle δ^+ , lié à un déficit électronique, à l'atome le moins électro-négatif des deux.



Exercice III-02

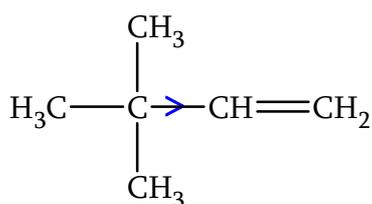
E : Electronégativité

EI^+ : Effet Inductif donneur

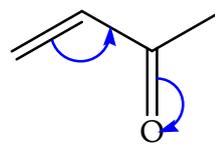
EI^- : Effet Inductif attracteur

EM^+ : Effet Mésonère donneur

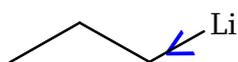
EM^- : Effet Mésonère attracteur



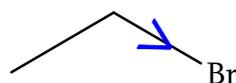
Le groupe *t*-bu exerce un EI^+



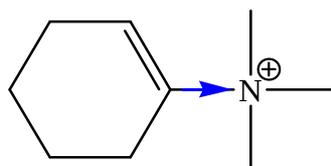
Conjugaison $\pi \sigma \pi \Rightarrow EM^-$ du Carbonyle



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

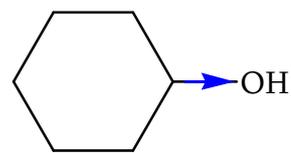


$E_{Br} > E_C \Rightarrow EI^-$ du Brome

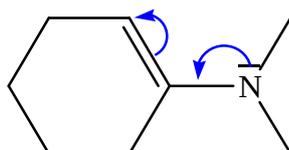


L'amine quaternaire est déficiente en é.

Elle exerce un EI⁻ fort



$E_o > E_c \Rightarrow EI^-$ du groupe hydroxyle

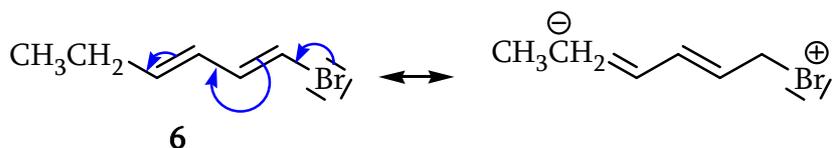
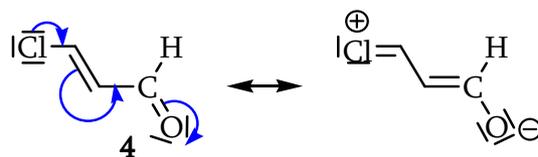
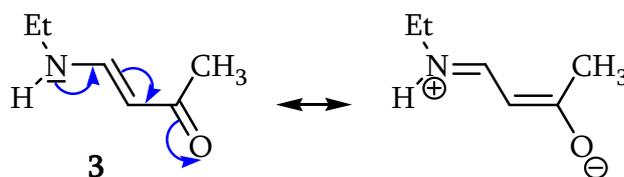
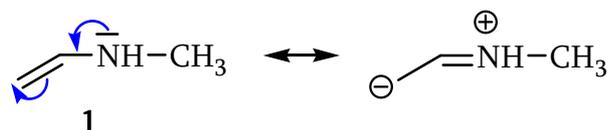


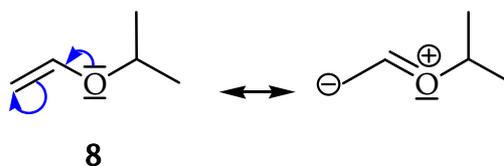
Conjugaison $n \sigma \pi \Rightarrow EM^+$ de l'amine avec EI⁻ de l'azote ($E_N > E_C$).

L'effet mésomère emporte sur l'effet inductif

Exercice III-03

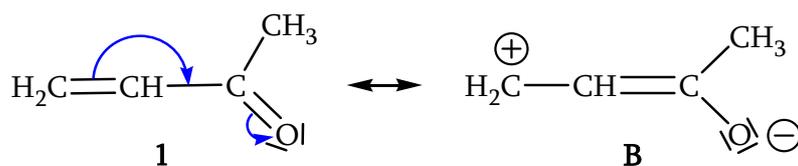
Les molécules 1, 3, 4, 6 et 8 présentent un **système conjugué** et peuvent conduire, par délocalisation soit d'un doublet non liant soit d'une double liaison, à un phénomène de **mésomérie**. La forme mésomère ou forme de résonance dont la délocalisation est **maximale** est écrite à droite pour chacun des 5 composés.



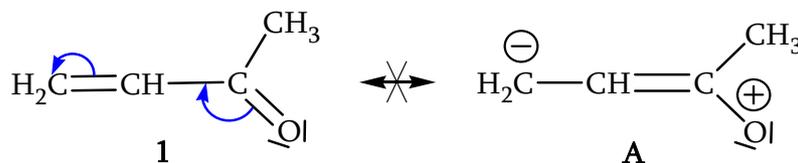


Exercice III-04

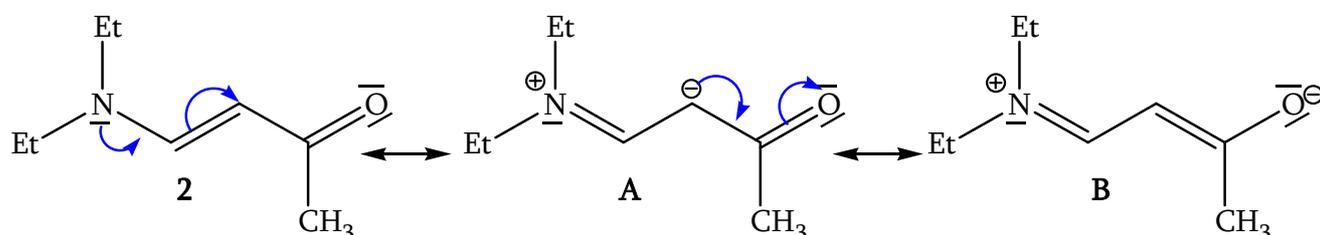
◆ Pour **1** la forme la plus contributive est **B**, la délocalisation ne pouvant se faire qu'en direction de l'atome le plus électronégatif : l'oxygène.



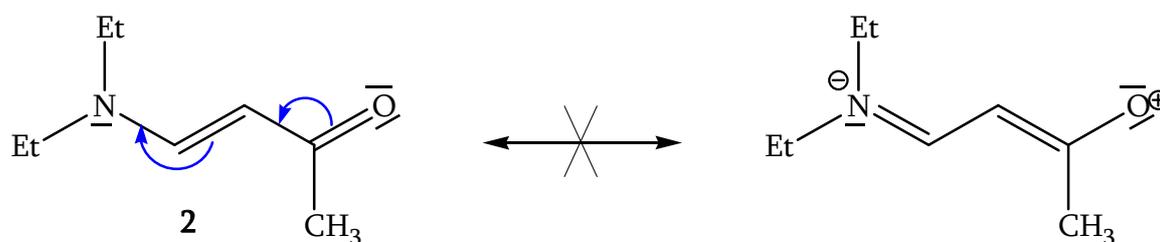
l'inverse étant quasiment exclu :



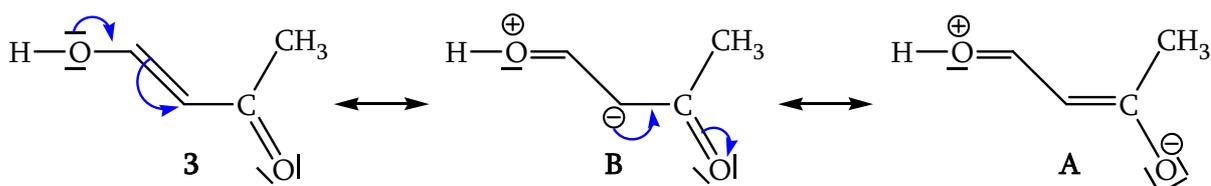
◆ Pour **2** la forme la plus contributive est **B**, car un oxygène chargé négativement est plus plausible qu'un C^{\ominus} :



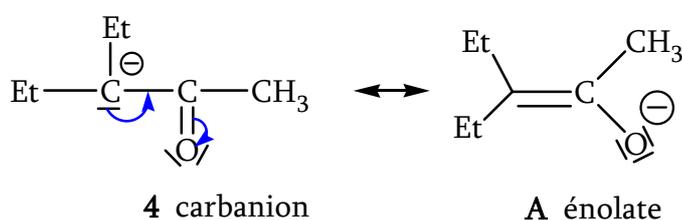
De même, toute délocalisation qui aboutirait à enlever des électrons à l'oxygène, atome le plus électronégatif, est à exclure :



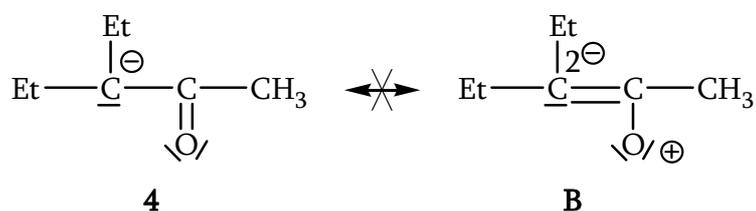
◆ Pour **3** la forme la plus contributive est **A**, toujours en vertu du fait qu'un oxygène chargé négativement est plus plausible qu'un C^{\ominus} :



♦ Pour 4, l'énolate A est **plus contributif** que le carbanion, car l'oxygène étant plus électronégatif qu'un carbone, un O^\ominus est plus « naturel », plus plausible qu'un C^\ominus .



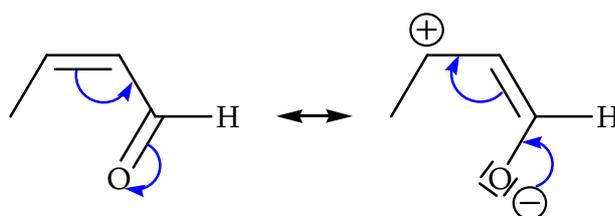
Une délocalisation de la double liaison vers le carbone, comme dans B, est totalement exclue :



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

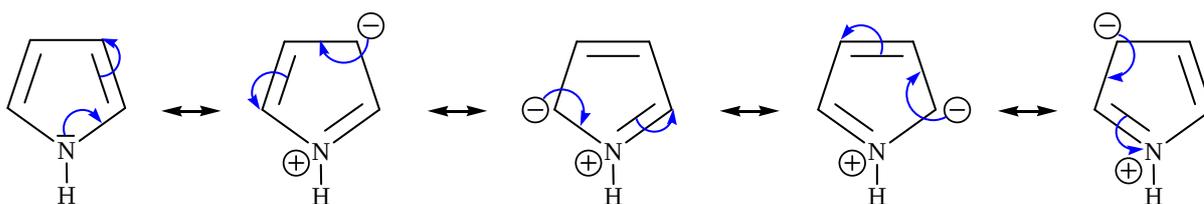
Exercice III-05

♦ Pour l'aldéhyde éthylénique on peut écrire :



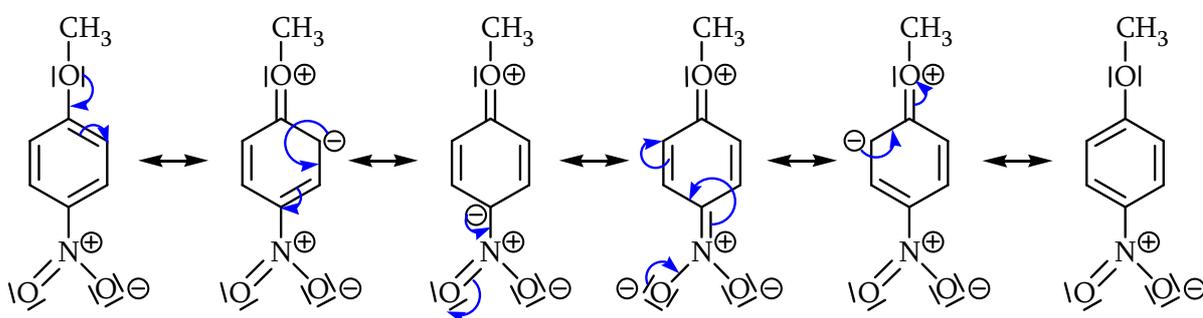
Conjugaison $\pi \sigma \pi$ et le carbonyle exerce un EM⁻

◆ Pour le pyrrole :



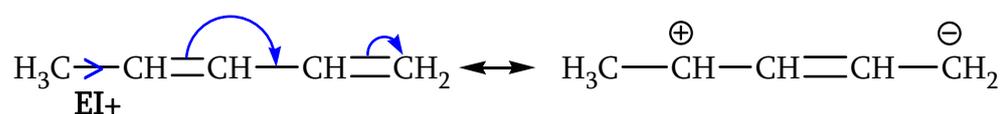
Conjugaison n σ π

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



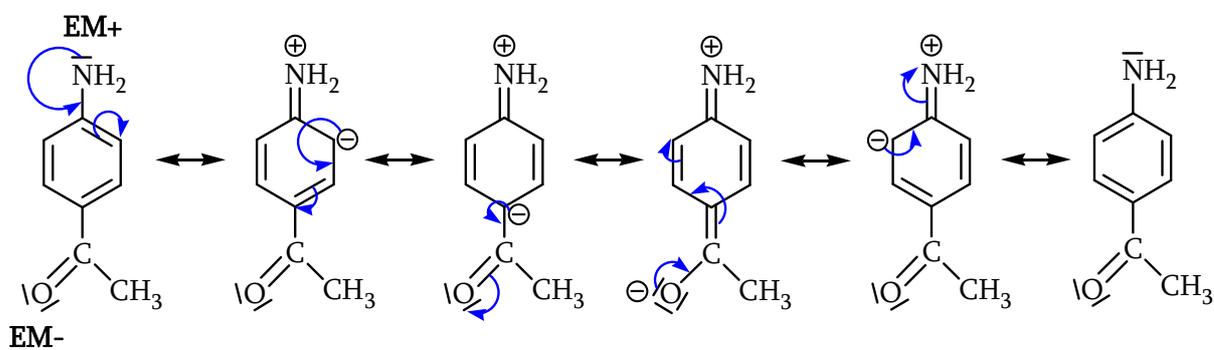
Conjugaison n σ π

◆ Pour penta-1,3-diène :



Conjugaison π σ π

◆

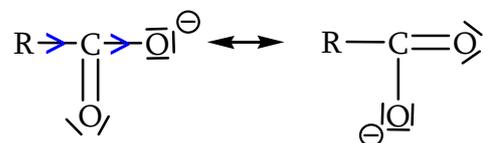


Conjugaison n σ π

Exercice III-06

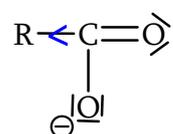
1) On constate que le passage de l'acide formique H-COOH à un acide carboxylique R-COOH se traduit par des variations de pKa différentes selon la nature de R.

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

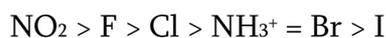
Les différentes valeurs de pKa permettent de classer les radicaux par effet inducteur décroissant :

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 :



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.

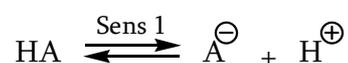
3) Le chlore a un effet inductif attracteur, donc l'acidité des composés diminue d'autant plus que l'halogène est éloigné de la fonction carboxylique :

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

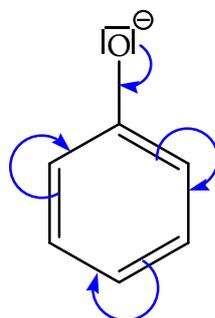
Des variations analogues pourraient être observées dans les cas d'un groupement donneur.

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



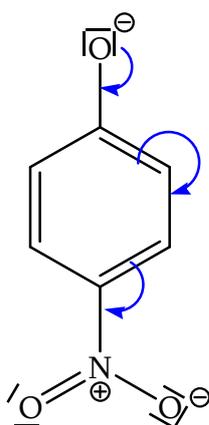
ion phénolate

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

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 pK_a diminue.

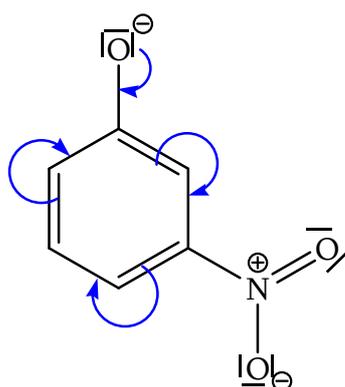
Le groupement NO_2 exerce un effet mésomère et inductif attracteur (-M, -I) très important. La proximité de cet effet augmente la polarité de la liaison O-H ce qui va renforcer l'acidité de ce composé par rapport au phénol ($pK_a = 10$).

◆ Paranitrophénol :



Le groupement NO_2 participe à la délocalisation.

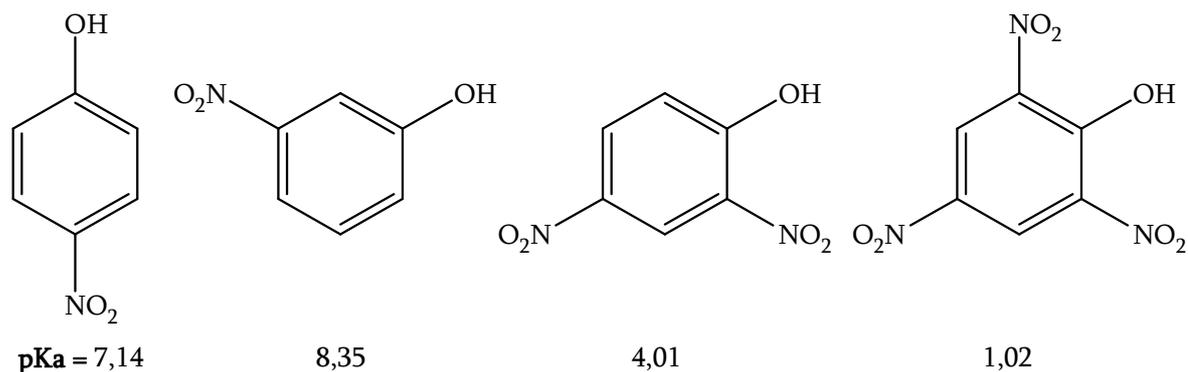
◆ Méτανitrophénol :



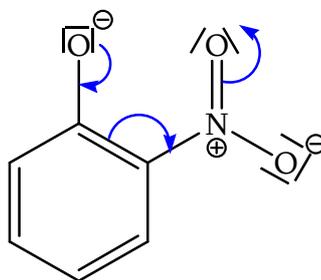
Le groupement NO₂ ne participe pas à la délocalisation.

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 méτανitrophénol, donc il est beaucoup stabilisé.

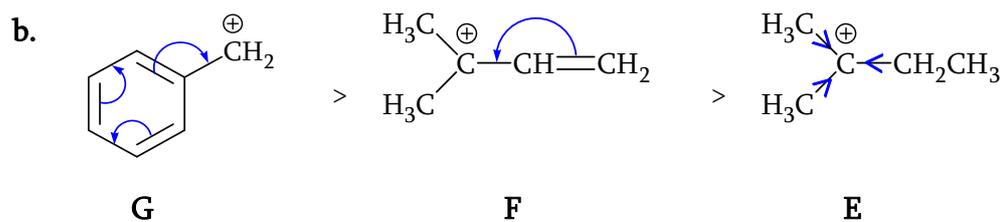
En plus, la présence de 2 ou 3 groupements NO₂ renforcera l'effet d'acidité :



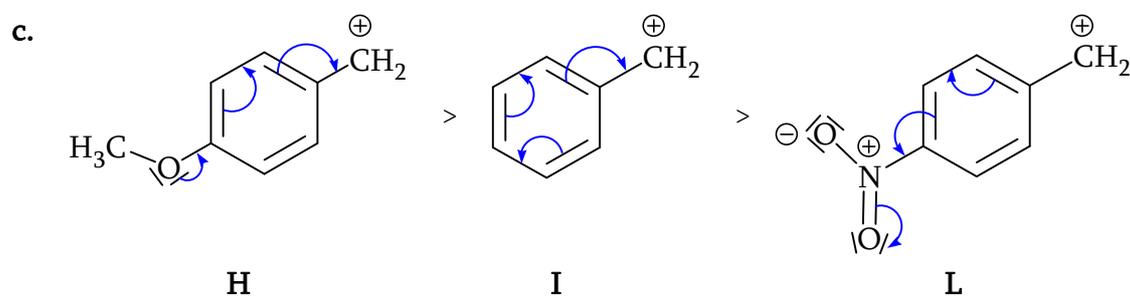
◆ Dans le cas de l'orthonitrophénol :



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



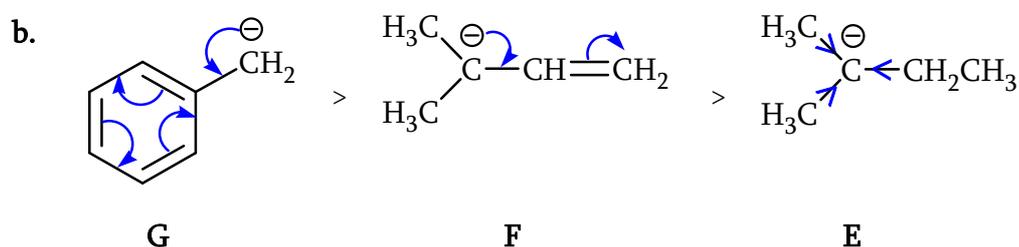
Aucune délocalisation possible dans **E**. Par contre dans **F**, la lacune sur le carbone est conjuguée avec la double liaison (système π - σ -lacune). La délocalisation est plus importante, elle se fait sur un plus grand nombre d'atomes, dans le carbocation benzylique **G**, ce qui accroît considérablement sa stabilité.



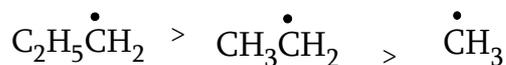
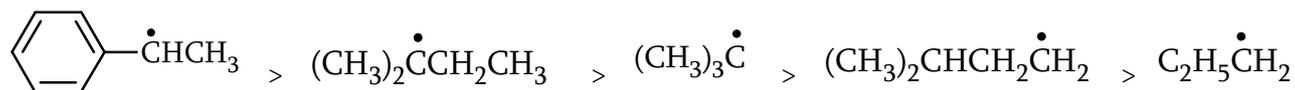
2) Contrairement aux carbocations, l'effet (+I) ou (-M) rend les carbanions instables. L'effet (-I) ou (-M) stabilise les carbanions.

Dans le cas des carbanions correspondants, on peut prévoir pour les séries (a) et (c) un classement inversé par rapport à celui des carbocations.

Pour la série (b):

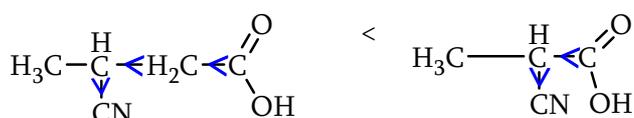


3) La stabilité des radicaux carbonés est analogue à celle des carbocations.



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)



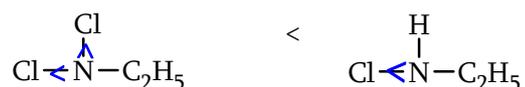
L'effet (-I) du groupement (NO₂) est plus important que l'effet (-I) du groupement (NH₂)

- 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)

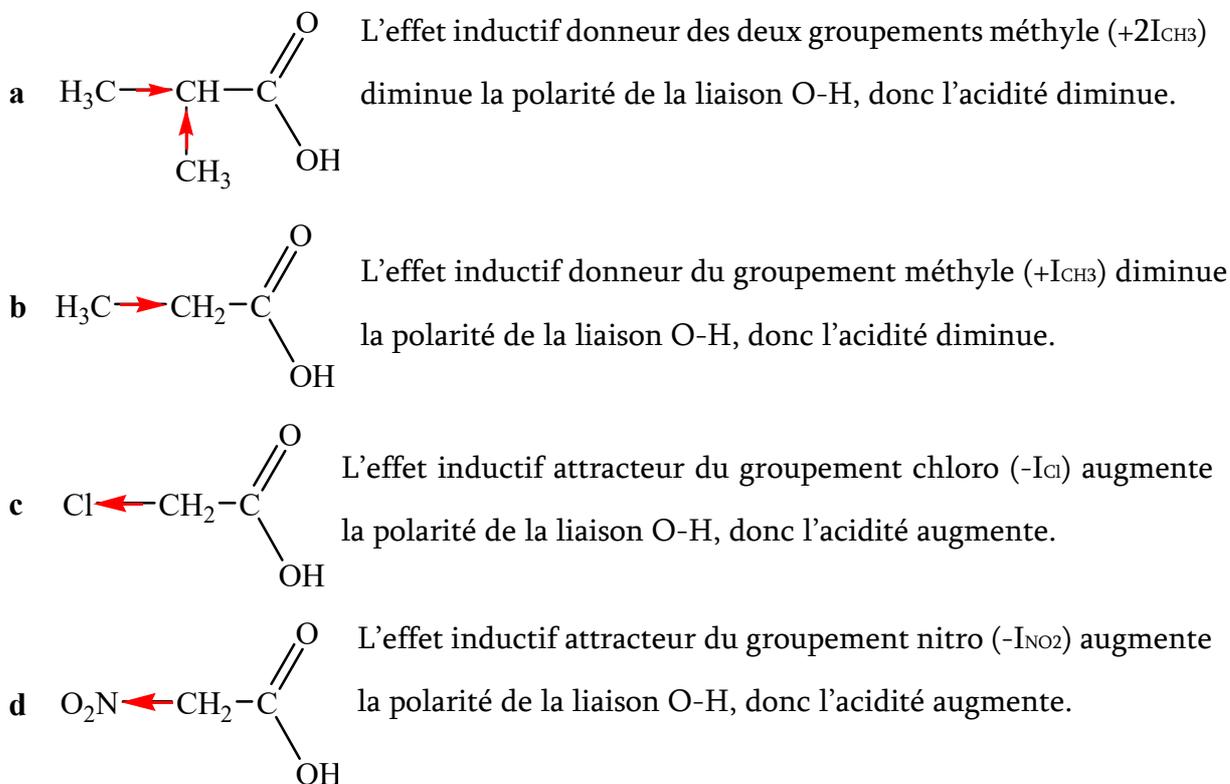


Les effets inductifs sont additifs

Exercice III-11

1) Classement des acides carboxyliques selon leur acidité croissante :

On sait bien que le groupement nitro est plus attracteur par effet inductif que le groupement chloro.



Donc, on aura le classement : **a < b < c < d** (< **moins acide**)

2) Attribuer les valeurs de pKa suivantes : 7,2 ; 10,0 et 15,9 à chacun des alcools suivants en justifiant la réponse.



NO_2 a un effet mésomère attracteur, donc il appauvrit la densité électronique de l'oxygène par la suite il fragilise la liaison O-H (facile de libérer le H) ce qui fait l'acidité augmente (pKa diminue). Le pKa correspondant au *p*-nitrophénol est : 7,2.

L'alcool éthylique, il y a un groupement éthyle a effet inductif donneur, il augmente la densité électronique au niveau de l'oxygène ce qui renforce la liaison O-H et la libération de H sera difficile et par la suite l'acidité diminue (pKa augmente). Le pKa correspondant est : 15,9.

Par élimination, le phénol qui n'est pas substitué aura la valeur de $pK_a = 10,0$.

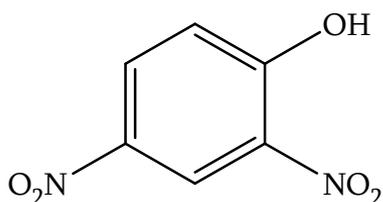
Exercice III-12

Le « a » possède deux groupements « $-NO_2$ » (nitro) qui présentent un effet mésomère attracteur $-M$ affaiblissent davantage la liaison $-OH$ et augmentent sa polarisation, ce qui fait augmenter l'acidité et diminuer le pK_a ($pK_a = 4$).

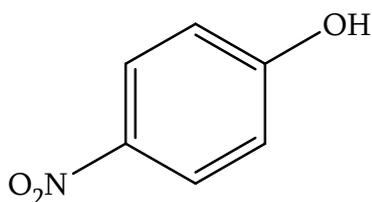
Le « b » possède un groupement « $-NO_2$ » (nitro) qui présente le même effet mésomère attracteur $-M$ mais il est moins important que celui du « a » ($pK_a = 7$).

Le « e » possède un groupement « $-Cl$ » qui présente un effet inductif attracteur $-I$ affaiblit la liaison $-OH$ et augmente sa polarisation, ce qui fait augmenter l'acidité et diminuer le pK_a ($pK_a = 9$).

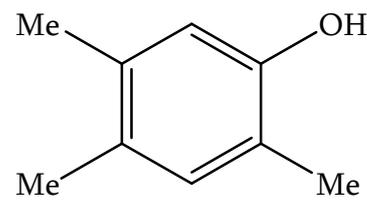
Le « c » possède trois groupements « $-Me$ » qui présentent un effet inductif donneur $+I$ renforcent la liaison $-OH$ et diminuent sa polarisation, ce qui fait diminuer l'acidité et augmenter le pK_a ($pK_a = 11$).



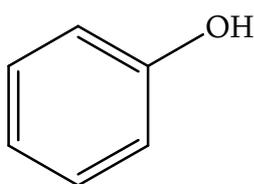
a $pK_a = 4$



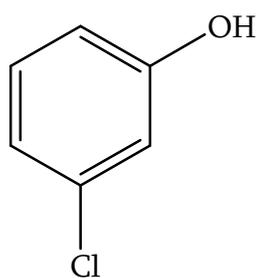
b $pK_a = 7$



c $pK_a = 11$



d $pK_a = 10$



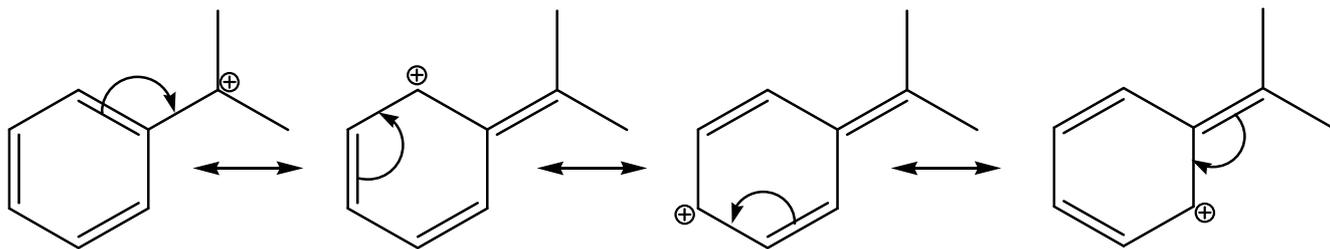
e $pK_a = 9$

Exercice III-13

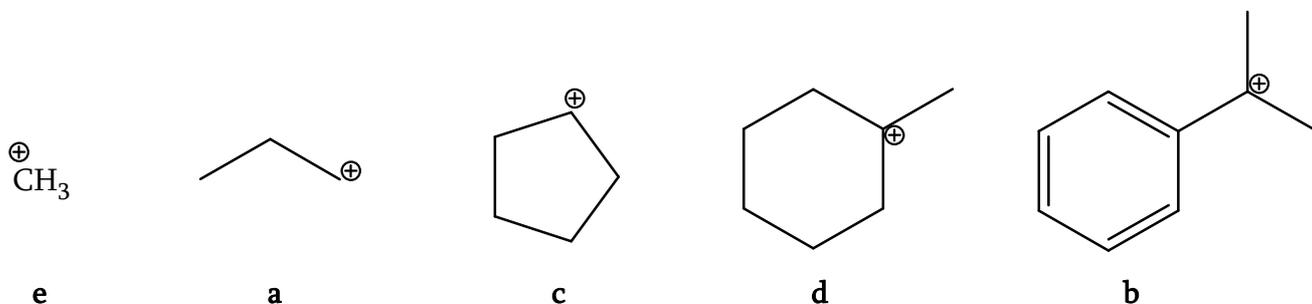
On classe les carbocations suivants par ordre de stabilité croissante.

1) On sait que plus le carbocation est substitué plus il est stable.

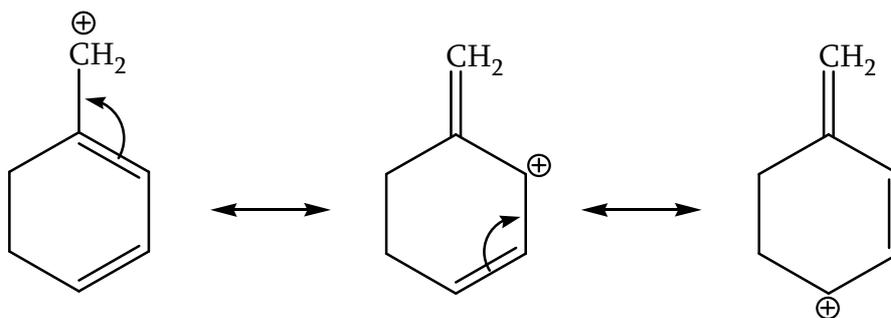
Le « b » est le plus stable à cause de la conjugaison.



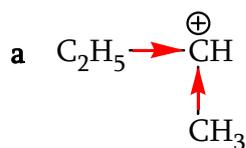
Le « e » est le moins stable car il n'est plus substitué. Ensuite, le « a » est monosubstitué, stabilisé par effet inductif « +I » de l'éthyle, donc plus stable que « e ». Le « c » est disubstitué alors que le « d » est trisubstitué, cela veut dire que le « d » est plus stable que le « c ». Donc, on aura l'ordre :



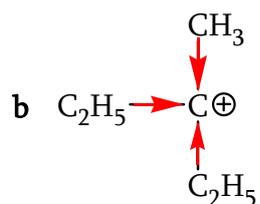
2) Le carbocation de (d) est stabilisé par mésomérie



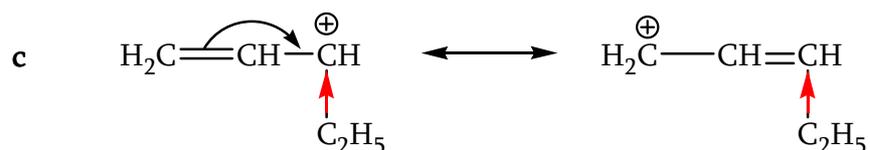
Le carbocation de (a) est stabilisé par l'effet inductif donneur des groupements éthyle et méthyle (+I_{C₂H₅} et +I_{CH₃});



Le carbocation de (b) est stabilisé par l'effet inductif donneur des deux groupements éthyle et un groupement méthyle (+2I_{C₂H₅} et +I_{CH₃});



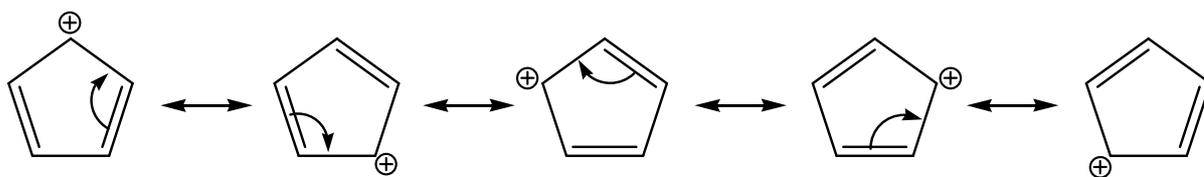
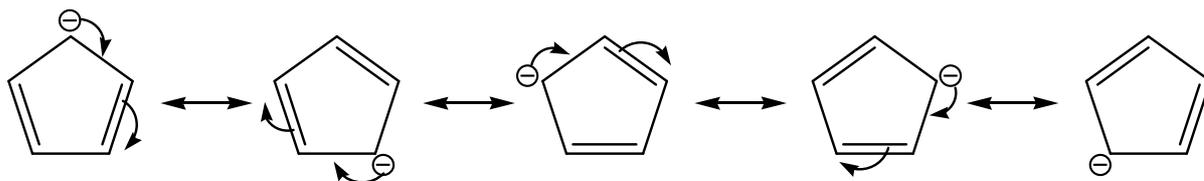
Le carbocation de (c) est stabilisé par l'effet mésomère donneur de la double liaison ($+M_{C=C}$) et par l'effet inductif donneur du groupement méthyle ($+I_{C_2H_5}$);

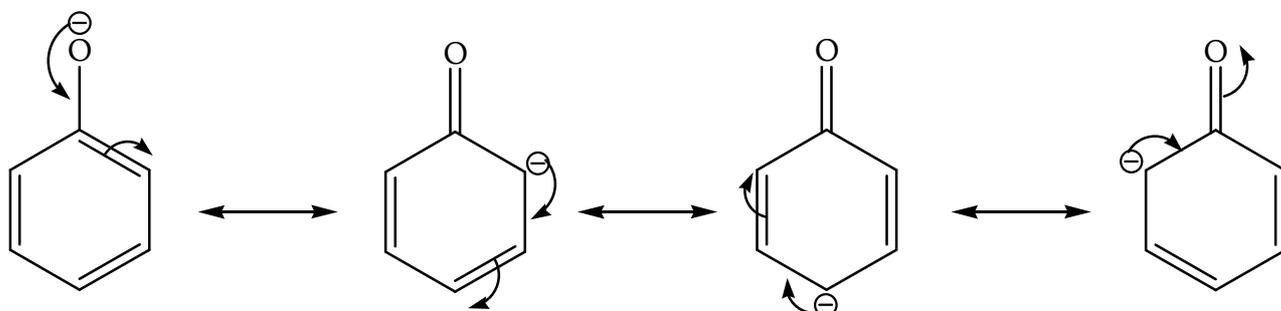
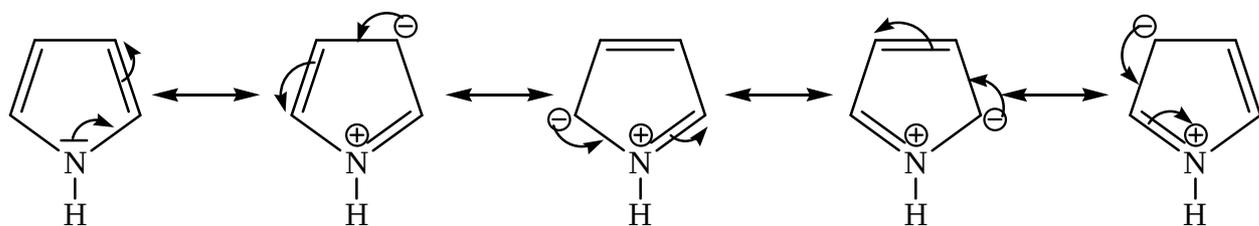
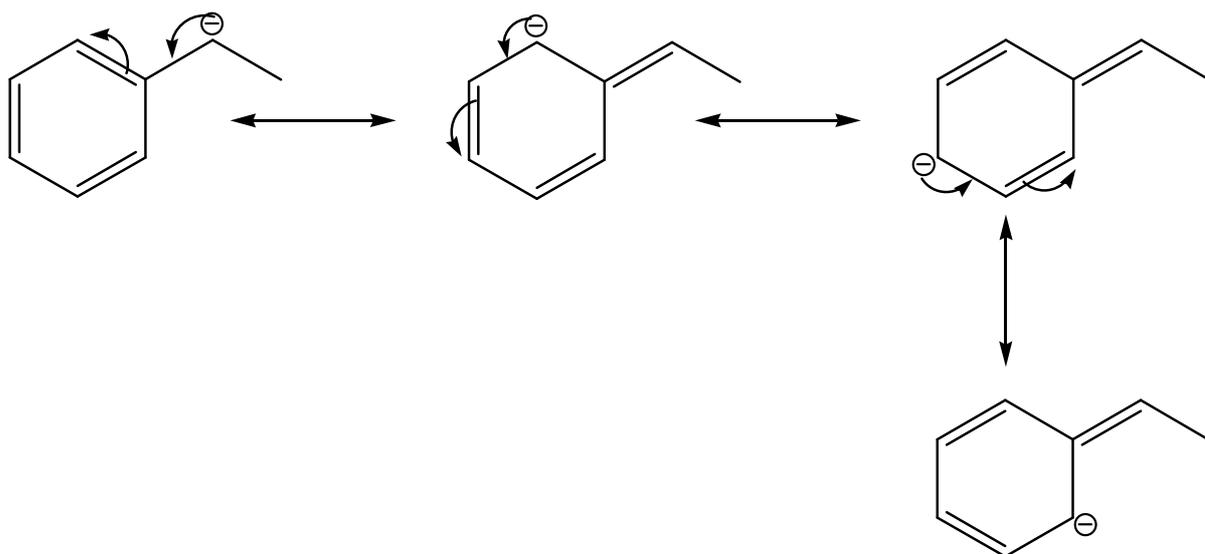


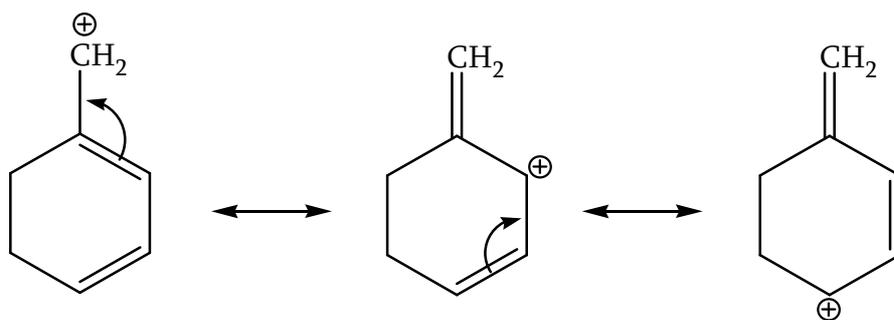
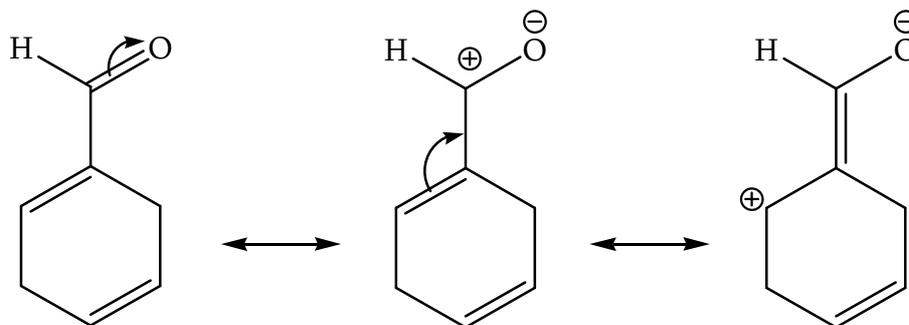
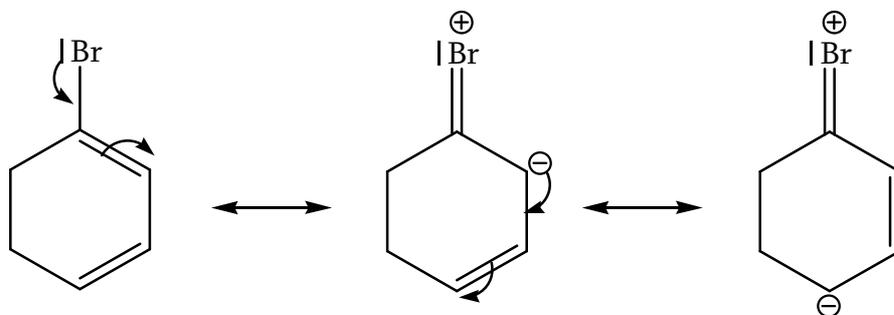
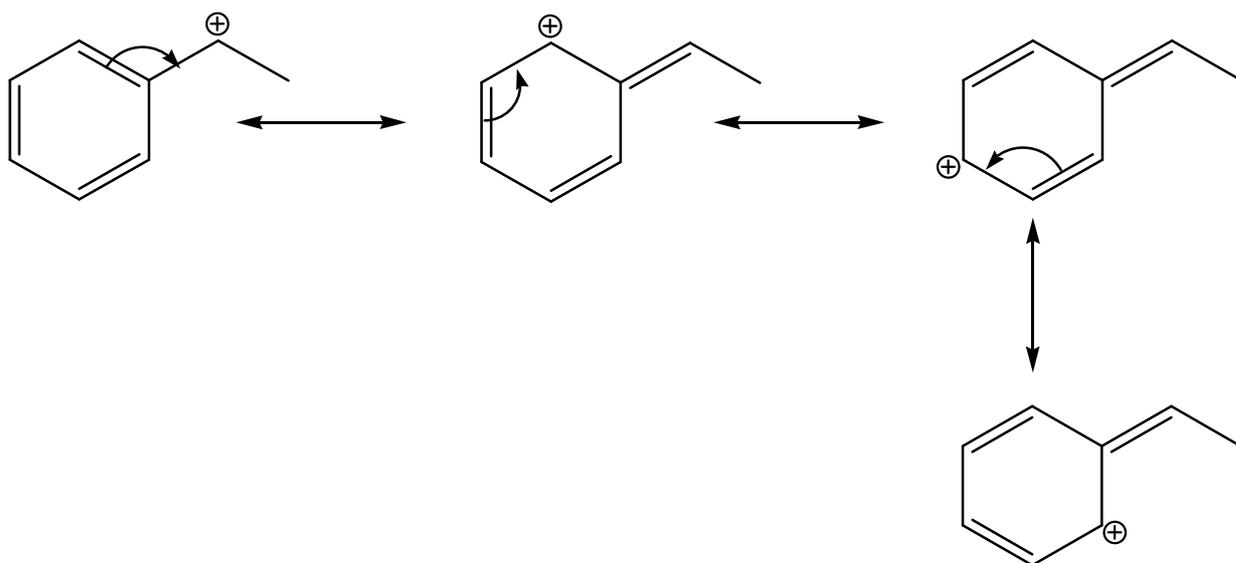
Donc, on aura le classement : **a < b < c < d** (< moins stable)

Exercice III-14

On donne les formes de résonance des espèces suivantes :





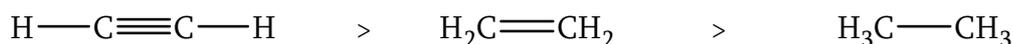


Exercice III-15

1) On discute et on donne l'ordre d'acidité des molécules suivantes :

La vérification de l'acidité d'un composé organique revient à voir la stabilité de sa base conjuguée résultante ainsi formée. Plus la base conjuguée est stable, plus l'acide est fort. Pour comparer l'acidité des composés insaturés, il faut bien vérifier l'hybridation du carbone impliqué. Plus le caractère « s » sur ce carbone est important, plus son électronégativité est importante aussi et plus ceci implique une grande acidité. L'électronégativité relative des orbitales hybrides est : $sp > sp^2 > sp^3$. Cette tendance indique que les orbitales hybrides « sp » sont plus stables avec une charge -1 que les orbitales hybrides « sp^3 ».

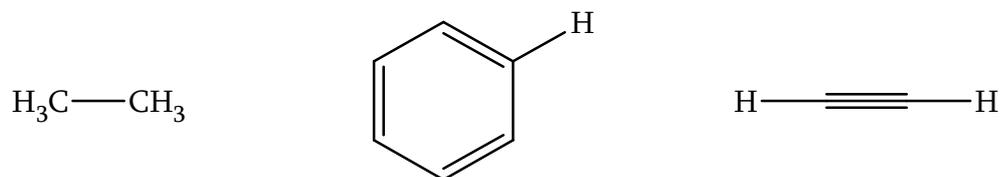
Donc l'ordre d'acidité entre les alcynes, les alcènes et les alcanes peut être donné comme : Alcynes > Alcènes > Alcanes



2) A partir de formules planes semi-développées écrites, on en déduit que tous les composés étudiés possèdent un doublet d'électrons p libres sur l'atome d'azote. Les différences de basicité qui existent proviennent de la disponibilité de ce doublet pour fixer un proton. Concrètement, elles proviennent de l'état d'hybridation de l'atome d'azote. Ainsi, dans la triméthylamine, le doublet p libre de l'atome d'azote se trouve dans une orbitale sp^3 , dans la pyridine, il se trouve dans une orbitale sp^2 , et dans l'acétonitrile dans une orbitale sp. Or, le pourcentage de caractère « s » augmente avec l'insaturation c.à.d. 25% de « s » dans sp^3 , 33% dans sp^2 et 50% dans sp. Par ailleurs, les électrons « s » sont plus retenus par le noyau que les électrons « p ». On en déduit que plus le pourcentage de caractère « s » est élevé et plus le doublet d'électrons p libres est retenu par le noyau et donc moins disponible à fixer un proton. Par la même, le caractère basique est affaibli. Cela explique la diminution de la basicité des composés étudiés dans l'ordre : triéthylamine > pyridine > acétonitrile.

Composé	Hybridation	Caractère s	pKa
Triéthylamine	sp ³	25%	9,8
Pyridine	sp ²	33%	5,2
Acétonitrile	sp	50%	< 0

3)



Plus le pourcentage du caractère « s » est important plus l'acidité augmente. Donc, on aura :

Hybridation	sp ³	sp ²	sp
pKa	50	42	25

Exercice IV-01

Nucléophile (Nu⁻) : C'est un centre riche en électrons qui peut être anionique ou molécule possédant un doublet non-liant : **R-OH** ; **CH₂=CH₂** ; **CH₃O⁻** ; **HO⁻** ; **NH₃** ; **C₆H₆**

Electrophile (E⁺) : C'est un centre pauvre en électrons qui peut être cationique ou molécule possédant un centre déficitaire en électrons (case vacante) : **AlCl₃** ; **NO₂⁺** ; **H₃O⁺** ; **R⁺** ; **H⁺**

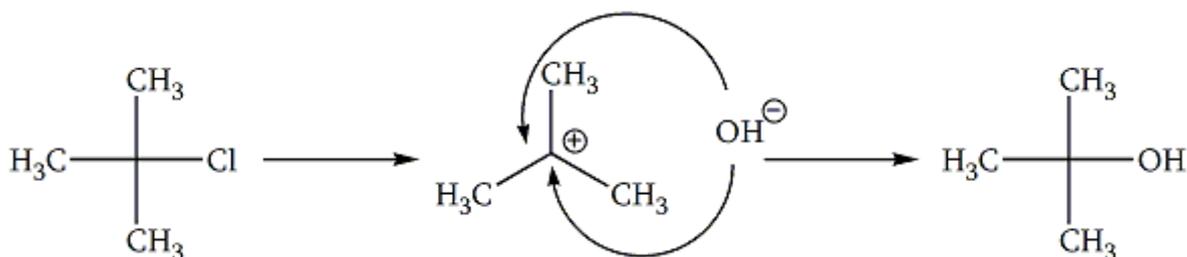
Exercice IV-02

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

Exercice IV-03

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 :



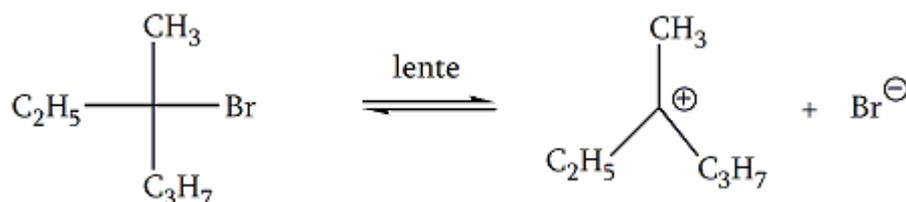
Exercice IV-04

1) Le bilan global de la réaction montre que l'on a substitué le nucléophile Br^- par un autre nucléophile CH_3COO^- .

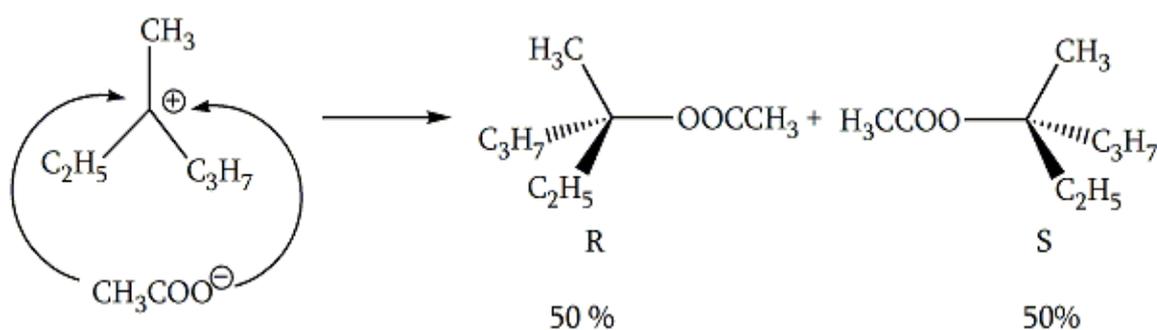
On a donc affaire à une réaction de substitution nucléophile SN. La réaction ne dépend que de la concentration en dérivé bromé, puisqu'elle est indépendante de celle du nucléophile CH_3COO^- .

Cette vitesse est donc de la forme : $v = k.[\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Br}]$, 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 sp^2 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.

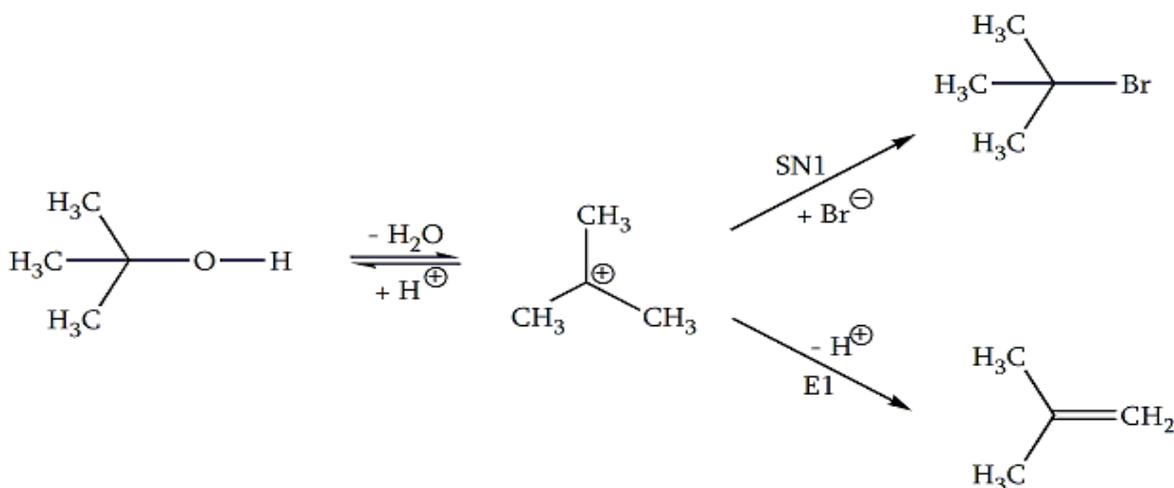
2) En partant d'un seul énantiomère, donc déviant le plan de polarisation de la lumière, la formation du carbocation implique la disparition du pouvoir rotatoire. Celui-ci reste nul puisque le mélange d'acétate obtenu est racémique donc inactif par compensation.

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 $\text{SN}1$ n'est pas sensible à l'encombrement stérique puisque la formation du carbocation, étape cinétiquement limitante, s'accompagne d'une

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.

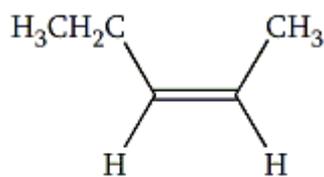


Des modifications de conditions expérimentales (température, nature du solvant, nature du nucléophile) permettent d'orienter la réaction plutôt vers l'élimination ou vers la substitution.

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

Exercice IV-06

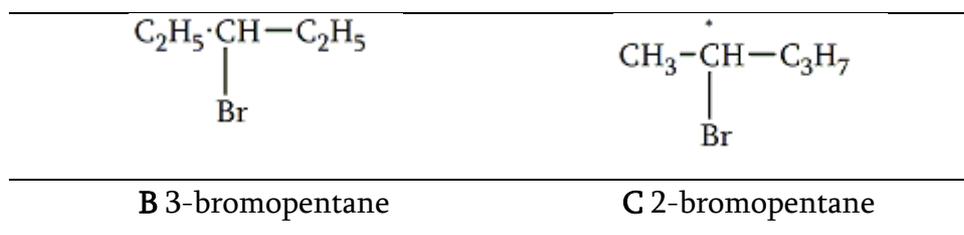
Le pent-2-ène A est de configuration *Z*, ce qui signifie que les deux groupements prioritaires, méthyle et éthyle sont du même côté de la double liaison éthylénique.



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.

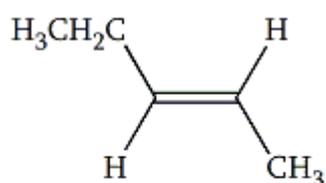


En présence de potasse concentrée, un dérivé halogéné donne naissance, selon un mécanisme de type E2, à un éthylénique.

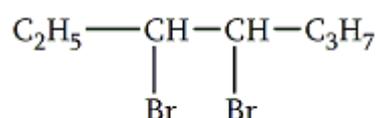
B ne peut conduire qu'au pent-2-ène qui sera obtenu majoritairement sous forme E. (Elimination en anti).

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 :

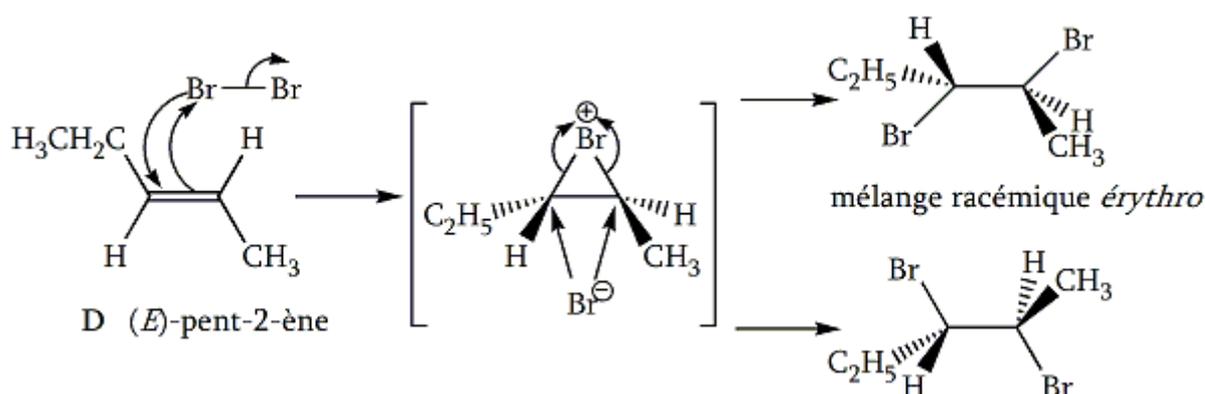
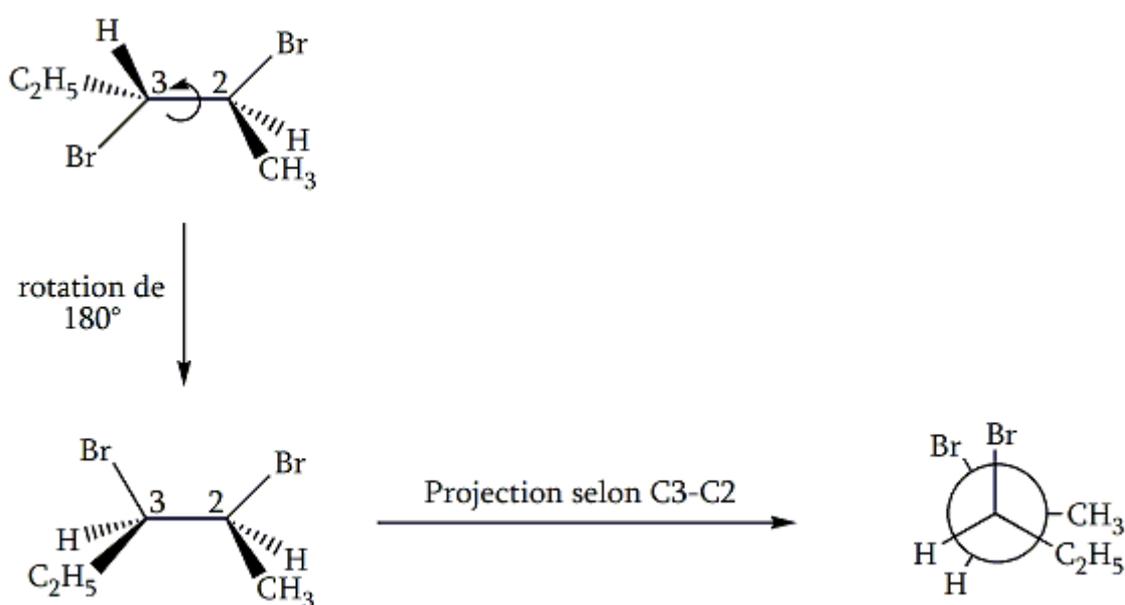
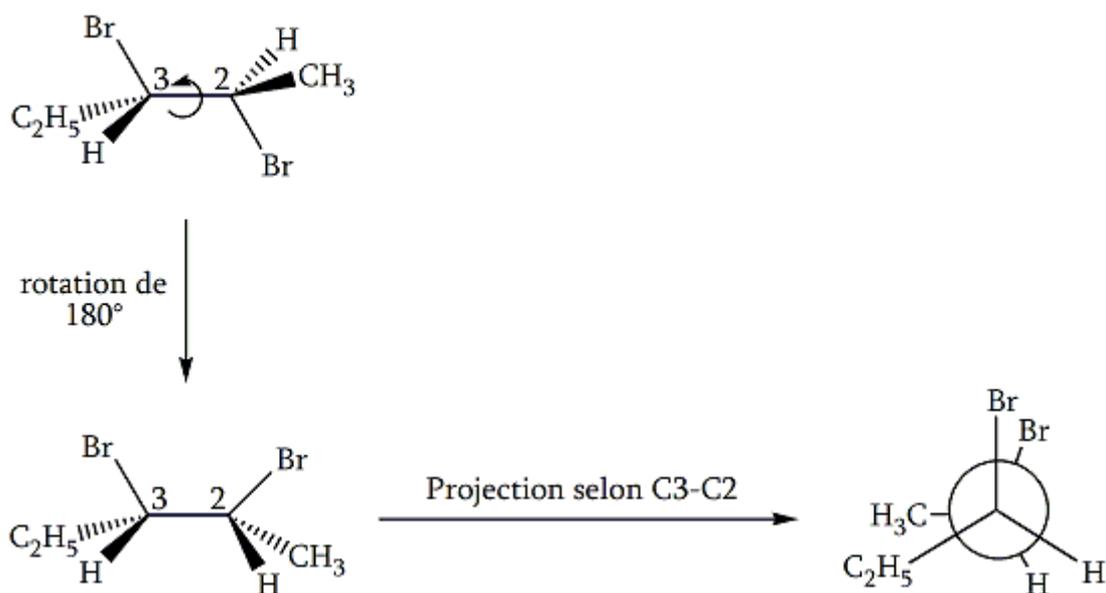


Figure : Représentation des deux énantiomères de E selon la convention de Newman en conformation éclipsée.

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 :

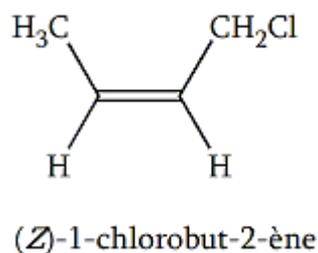


Les mêmes transformations appliquées au deuxième énantiomère aboutissent à la deuxième représentation ci-dessous.



Exercice IV-07

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

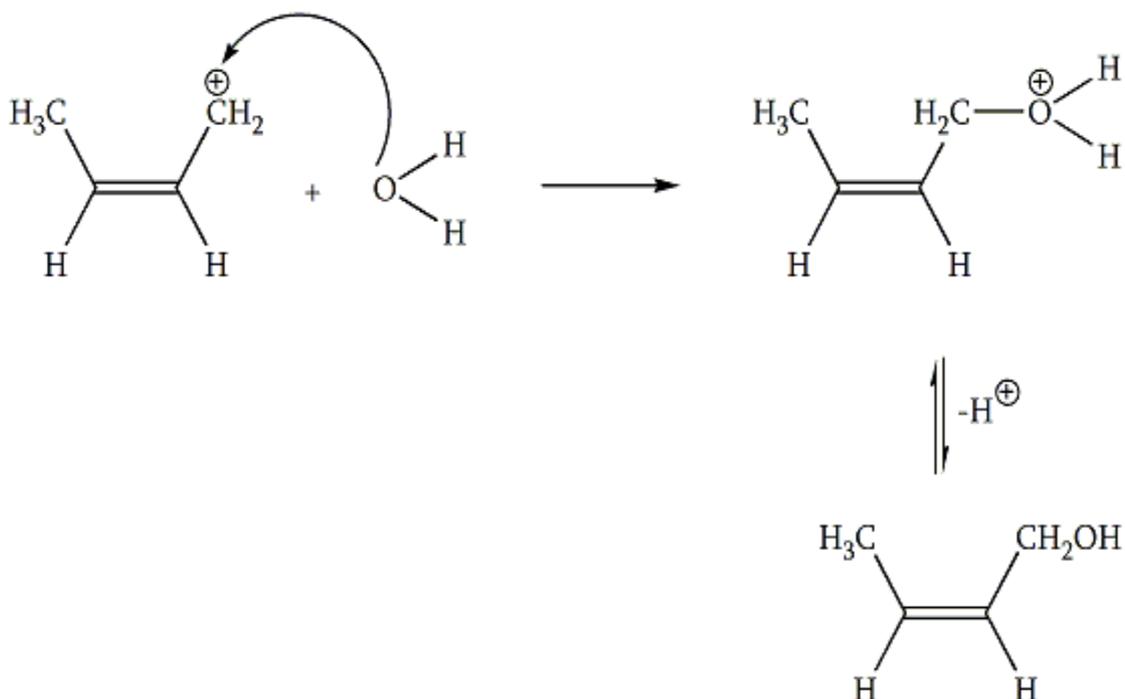


Les deux groupements prioritaires (soulignés) selon les règles séquentielles sont du même côté de la double liaison.

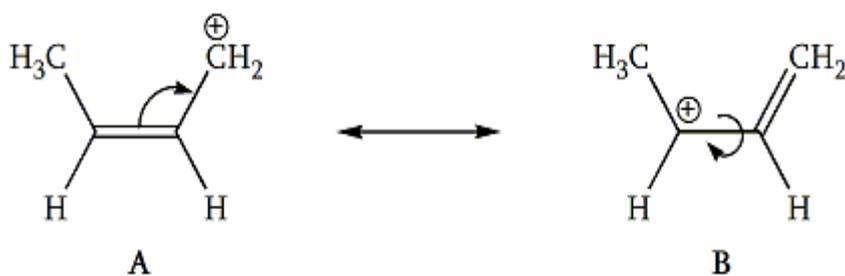
2) La substitution nucléophile d'ordre 1 conduit dans une première étape à un carbocation plan.



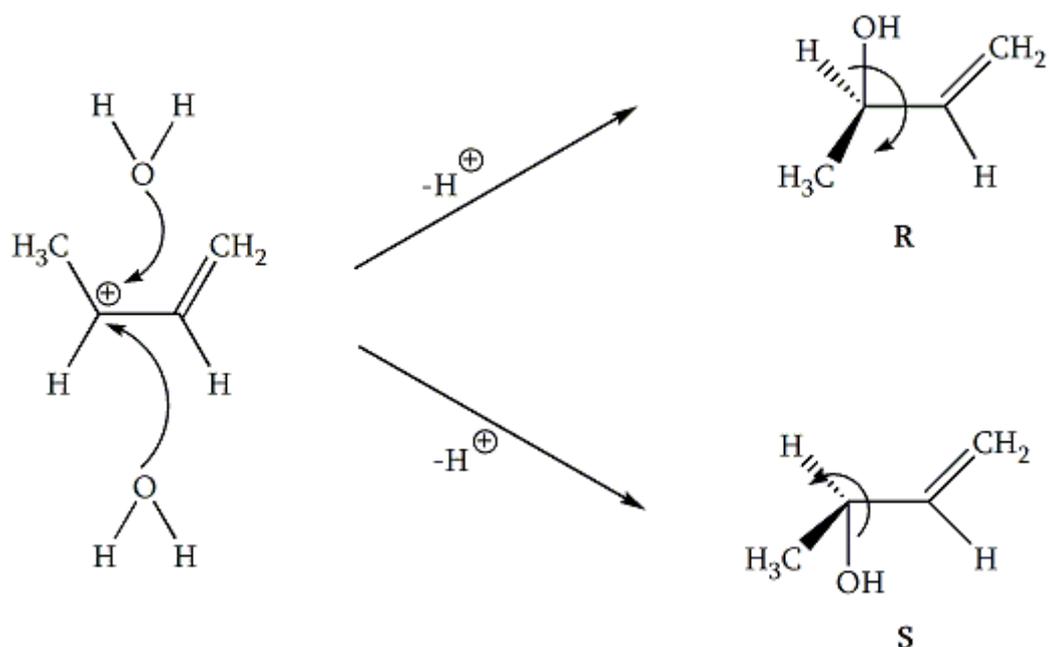
L'attaque du nucléophile H_2O conduira à l'alcool correspondant : le (*Z*)-but-2-én-1-ol.



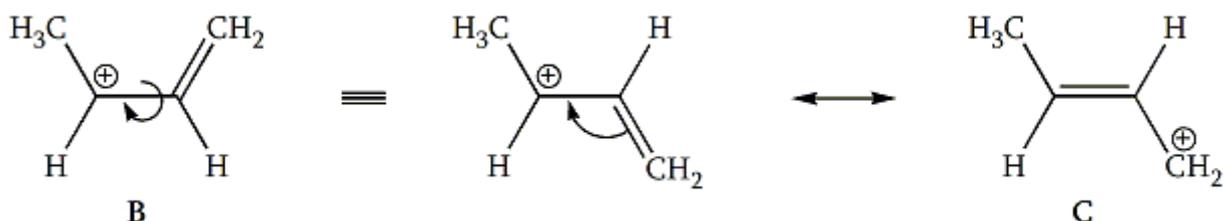
Le carbocation A peut également s'écrire sous une forme mésomère limite B par migration de la double liaison.



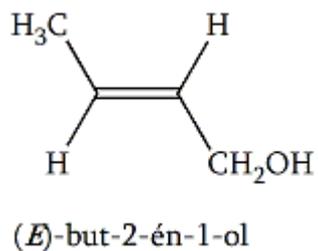
L'attaque de la molécule d'eau de part et d'autre du plan du carbocation de B conduira à un mélange racémique des deux énantiomères de l'alcool $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH=CH}_2$ (but-1-én-3-ol) représenté ci-dessous.



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*.

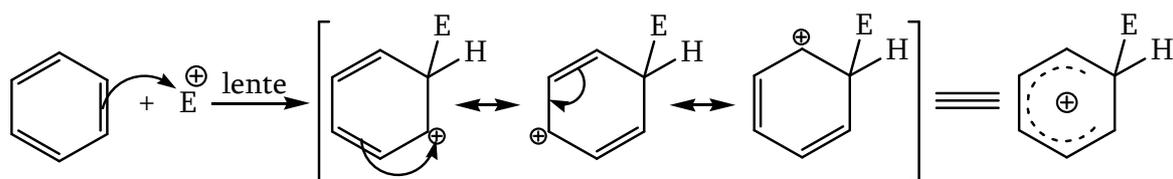


L'attaque de C par H₂O conduira ainsi à un quatrième alcool, le (*E*)-but-2-én-1-ol.

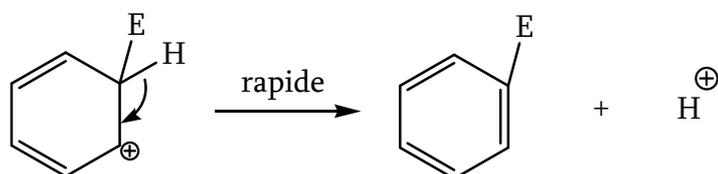


Exercice IV-08

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

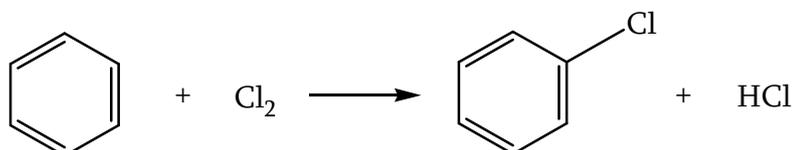


L'étape lente de la réaction conduit à la formation d'un complexe σ ou ion arénium, par attaque d'une paire d'électrons sur l'électrophile pour conduire à un carbocation "résonant". Notons que cet état de transition a perdu une partie de l'énergie due à la délocalisation des électrons. L'étape suivante 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.

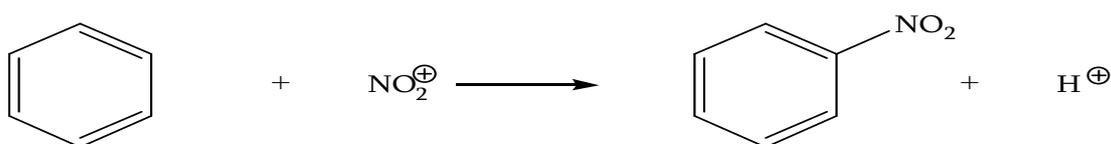


2) Nitration

Dans ce cas, l'entité électrophile est l'ion nitronium NO_2^+ , formé à partir du mélange sulfonique selon la réaction :

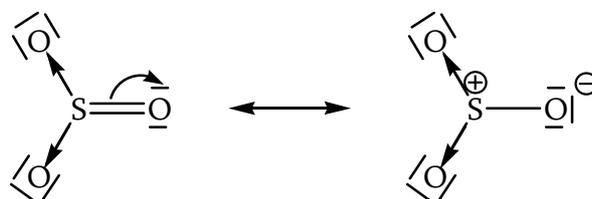


La réaction globale conduit au nitrobenzène

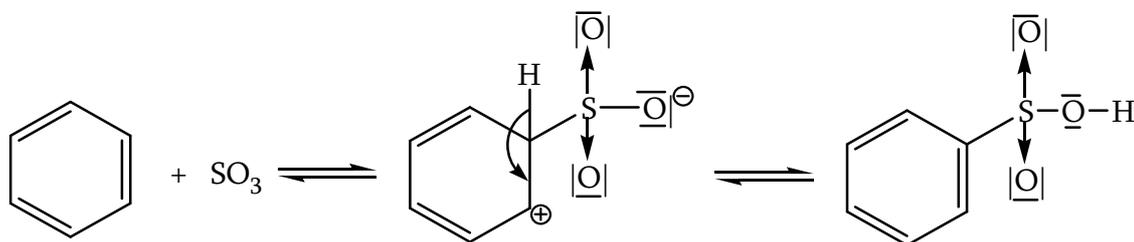


3) Sulfonation

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.

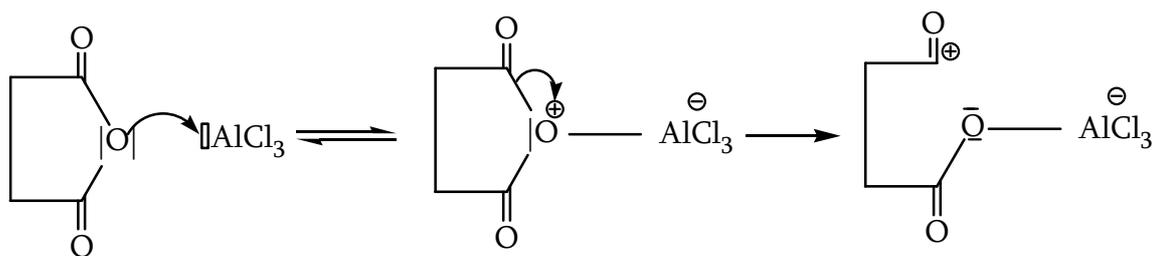


Dans ce cas particulier le mécanisme s'écrit :

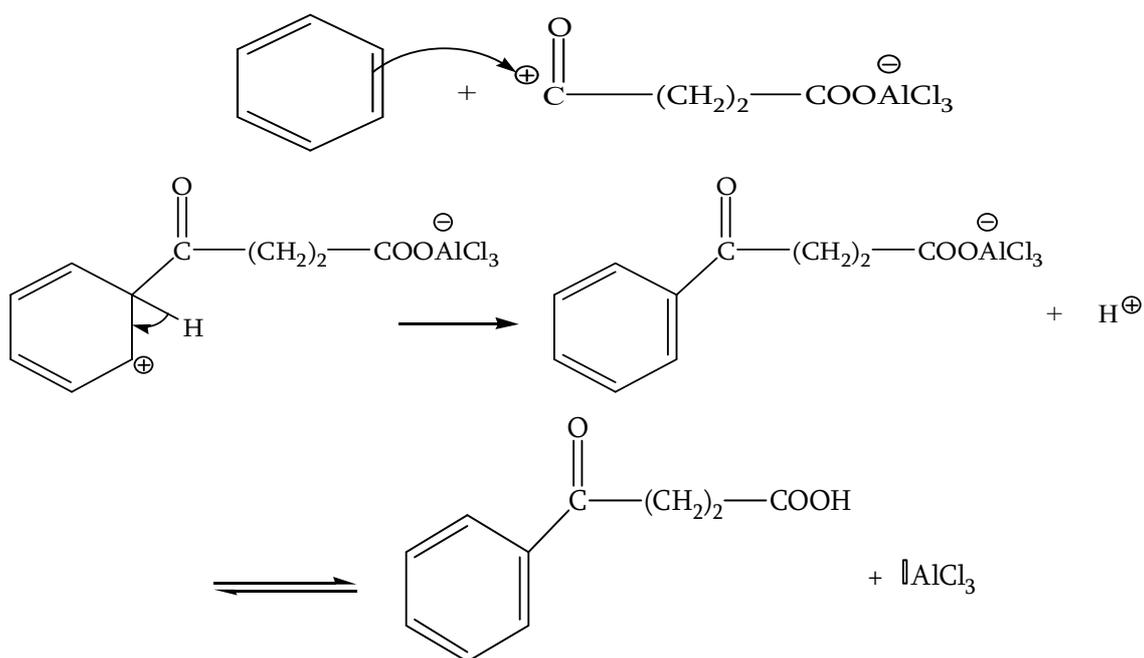


4) Friedel et Crafts : Acylation par anhydride succinique

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

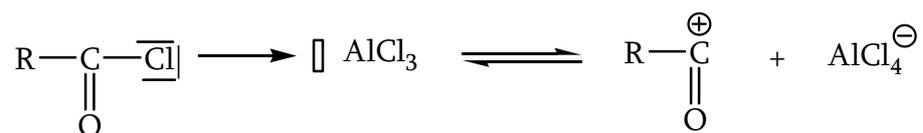


Celui-ci conduit à la formation d'un γ -cétoacide.

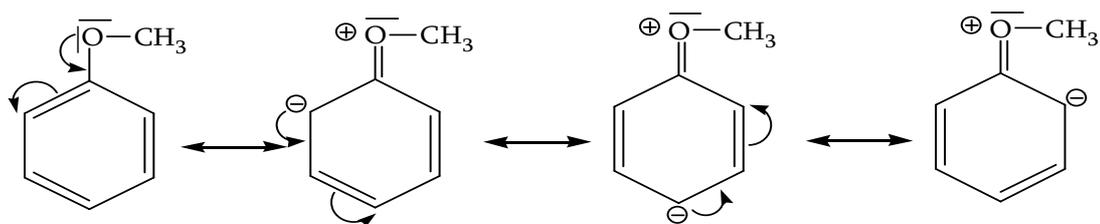


Exercice IV-09

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

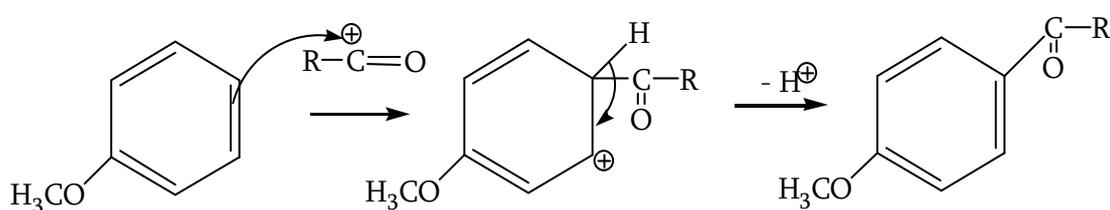


Le groupe méthoxy $-\text{OCH}_3$ étant mésomère donneur, il crée des densités de charges négatives en ortho et para du sommet qui le porte.

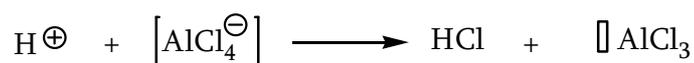


L'acylation (fixation du groupement R-C=O) sera donc prépondérante en position para, en raison de l'encombrement stérique qui défavorise les positions ortho.

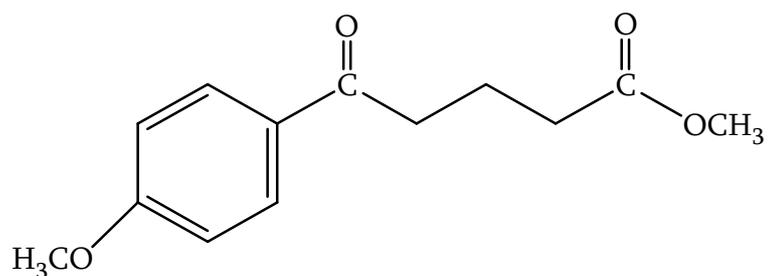
Le mécanisme réactionnel est donc :



Puis

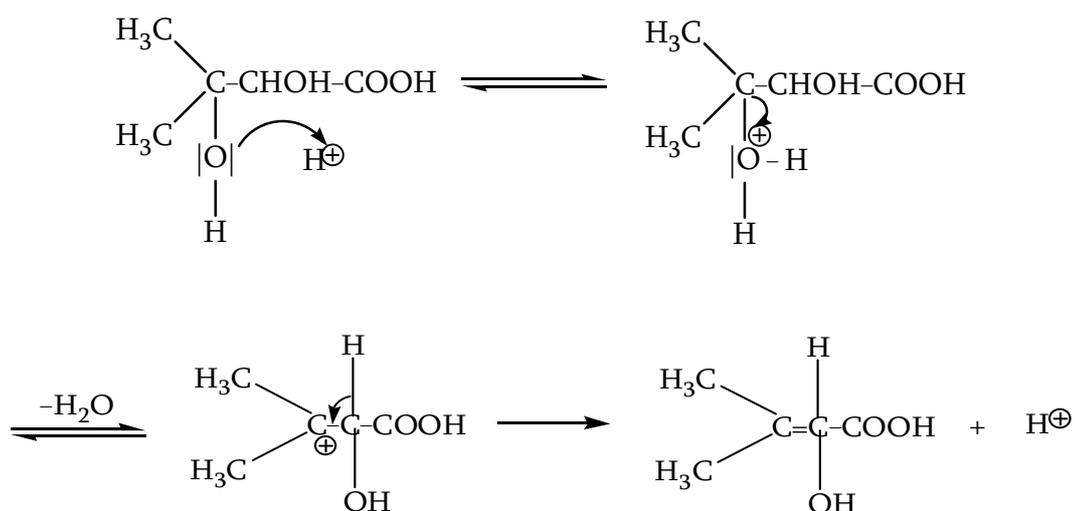


Le produit obtenu sera donc, dans l'exemple étudié :

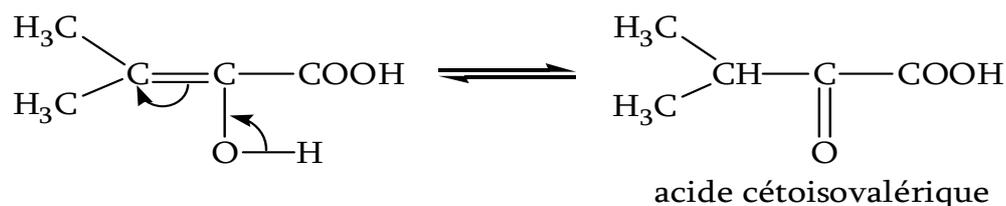


Exercice IV-10

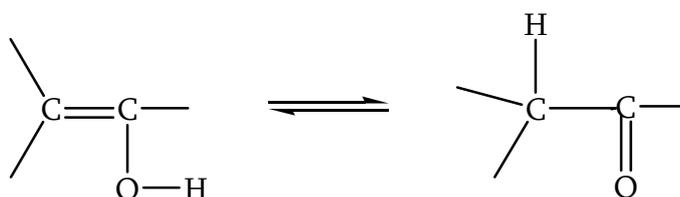
Le mécanisme de la déshydratation débute par la protonation de la fonction alcool tertiaire, pour conduire à un carbocation tertiaire stable :



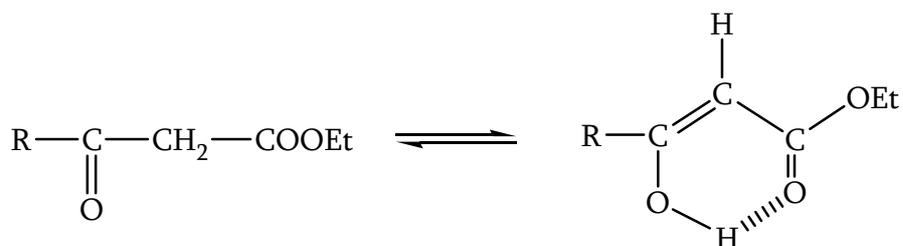
Cette réaction d'élimination, de type E₁, est catalysée par les protons. L'éthylénique obtenu, en bon accord avec la règle de Zaitsev, n'est en fait que la forme tautomère de la fonction cétone, comme le montre l'équilibre suivant :



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,

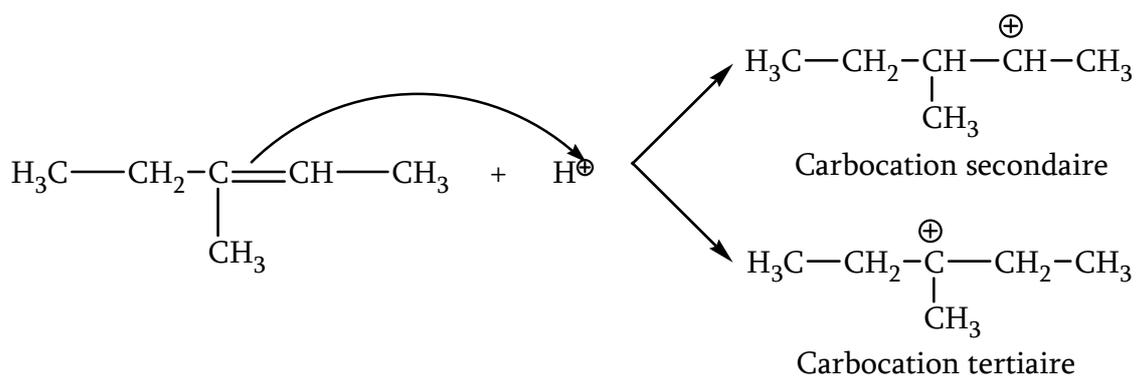


L'équilibre est généralement déplacé vers la forme cétonique, à l'exception des molécules où la forme énolique peut être stabilisée par conjugaison et formation de liaison hydrogène (par exemple les β-cétoesters).

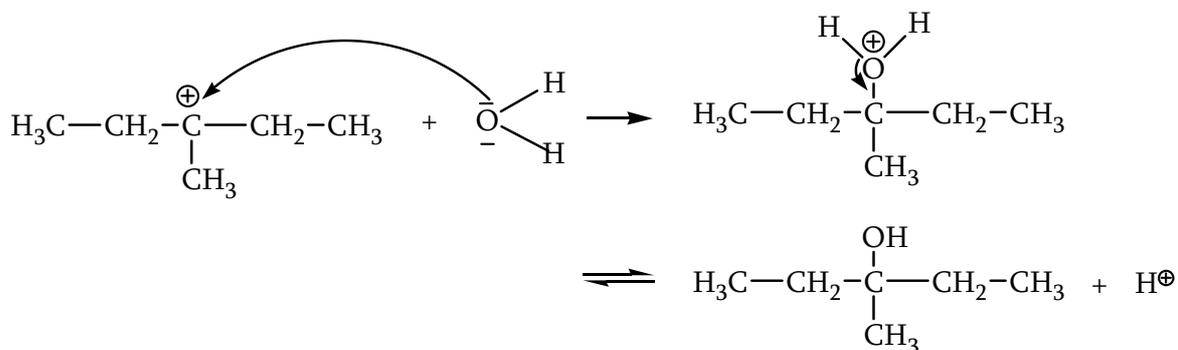


Exercice IV-11

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 :



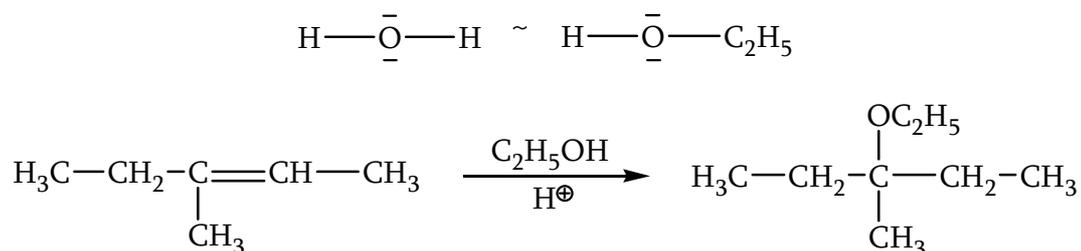
Le carbocation tertiaire, plus stable, se forme préférentiellement. Ainsi l'attaque du nucléophile (H_2O) permet d'obtenir l'alcool tertiaire suivant :



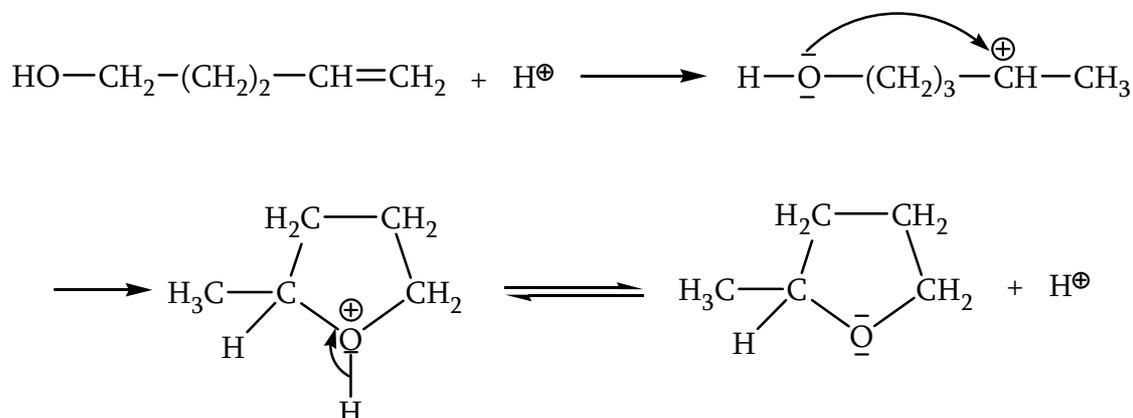
Remarque :

- Cette réaction d'hydratation des oléfines est catalysée par les ions $\text{H}^{(+)}$ 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.



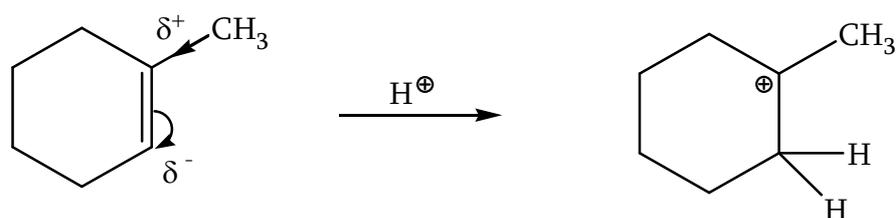
Exercice IV-12

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

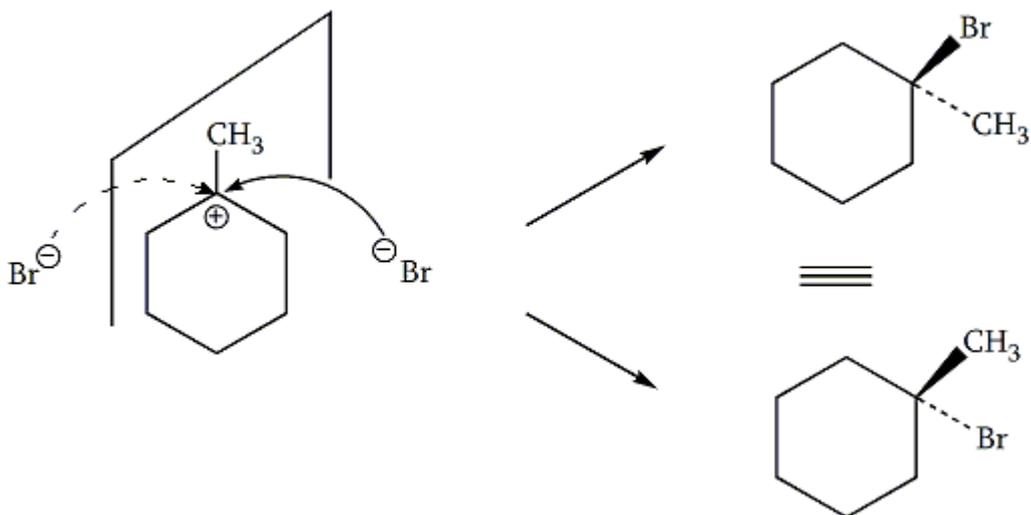
Il y a tout d'abord attaque de la double liaison sur le proton avec formation du carbocation le plus stable, c'est-à-dire le plus substitué.

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.

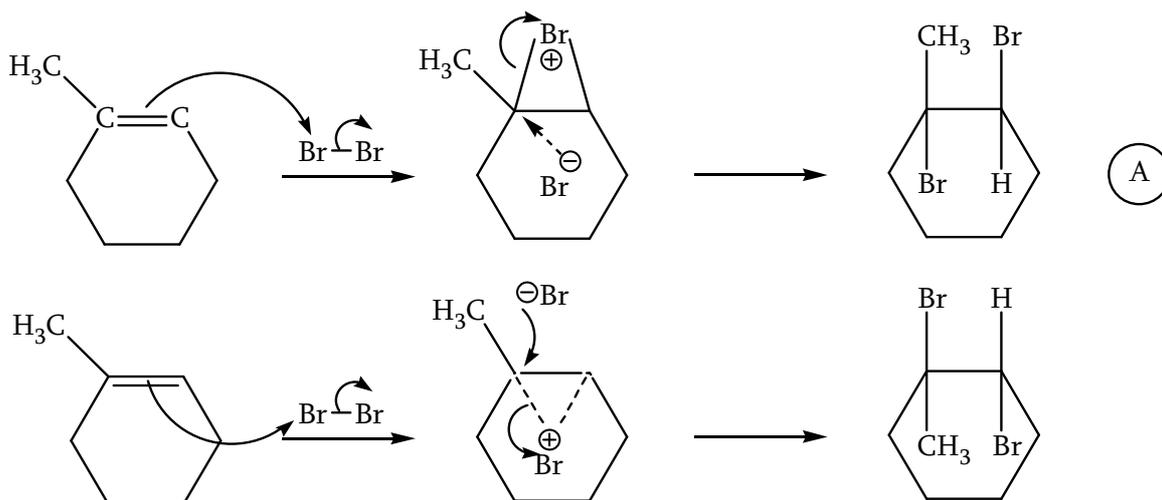


Le produit obtenu est donc un corps pur qui possède en particulier un point d'ébullition bien défini.

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 :



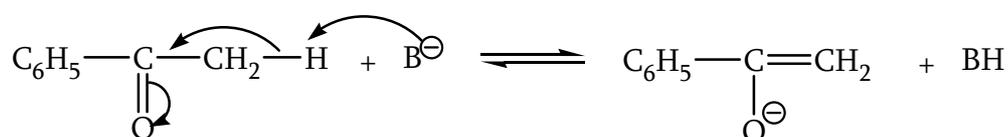
La seconde étape est l'attaque de l'ion Br^- (nucléophile) du côté opposé à l'ion ponté pour des raisons d'encombrement stérique.

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 thréo est dédoublable mais ne possède pas d'activité optique par compensation.

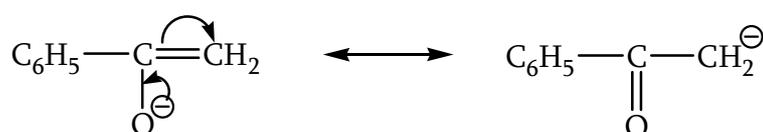
De plus, des énantiomères ayant des propriétés chimiques et physiques identiques (excepté les propriétés optiques bien entendu), le mélange distille à une température bien définie.

Exercice IV-13

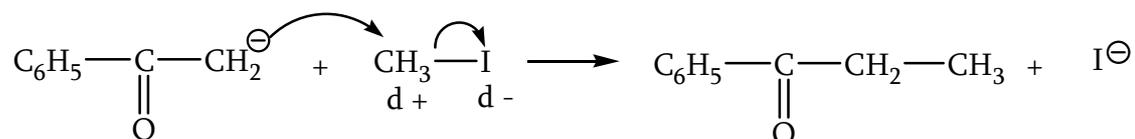
1) La monoalkylation de l'acétophénone débute donc par la formation de l'énolate :



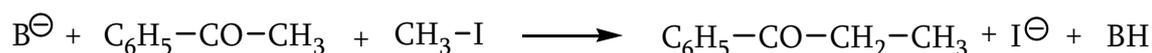
Le carbanion, forme mésomère de cet ion énolate, montre qu'il est possible de réaliser facilement une substitution nucléophile car la densité électronique est accrue sur le carbone en α :



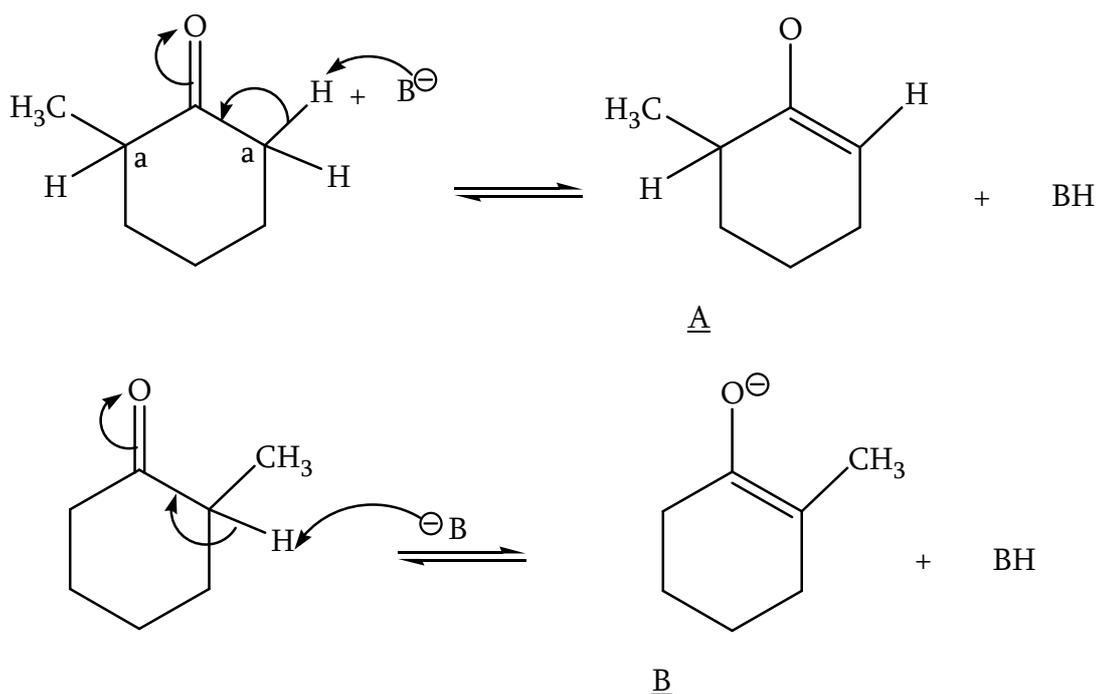
La seconde étape, rapide, est la substitution de l'iode :



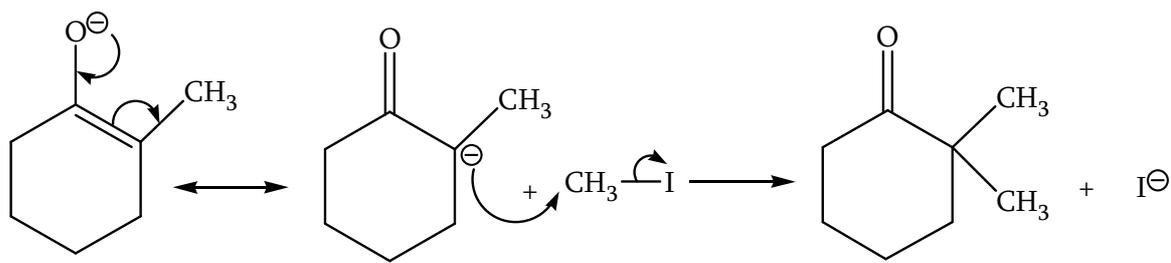
Le bilan global de la réaction s'écrit donc :



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 $>\text{C}=\text{O}$.

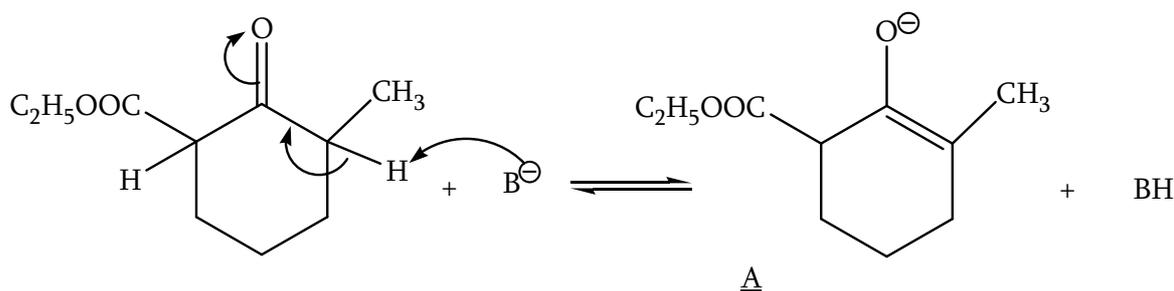


L'énolate B, le plus substitué donc le plus stable, se forme préférentiellement. Ce raisonnement explique que l'alkylation de l'énolate B conduit essentiellement à la 2,2-diméthylcyclohexanone :

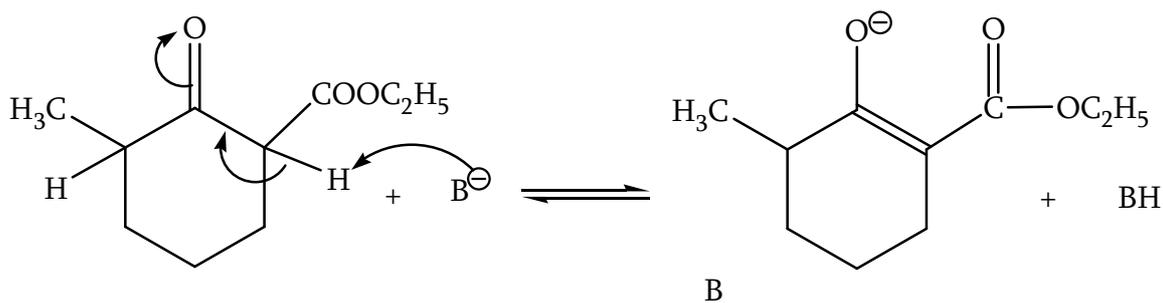


B

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

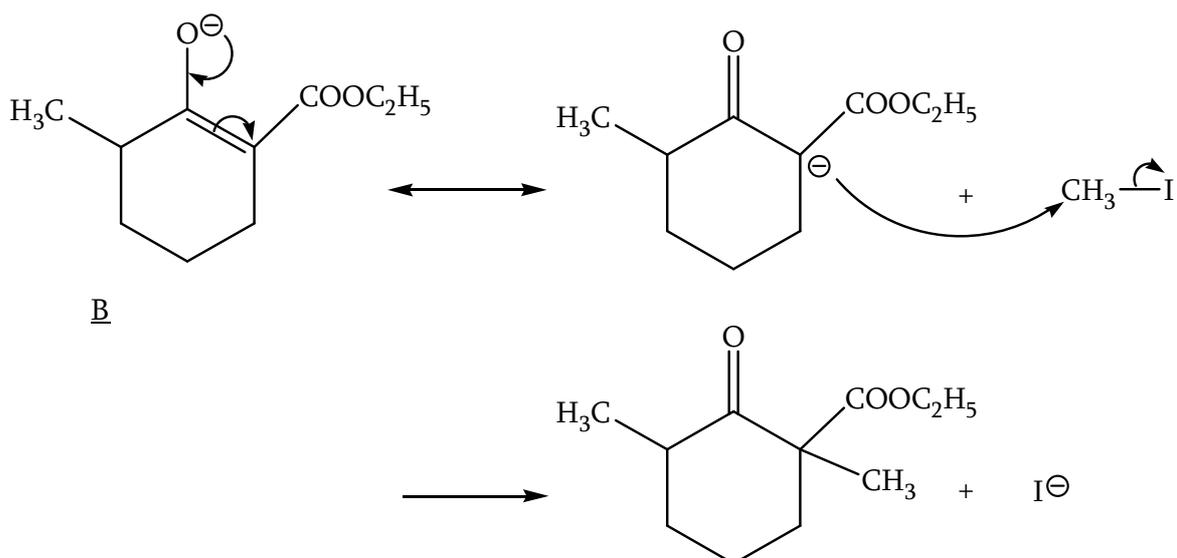


A

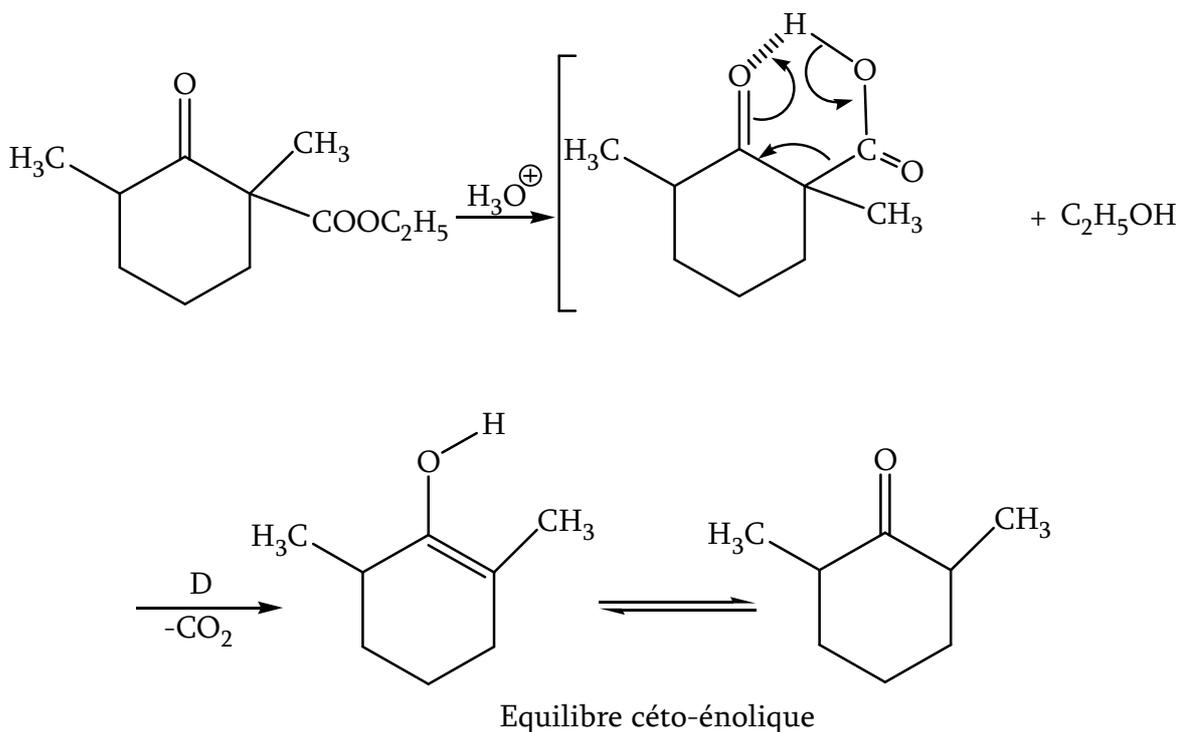


B

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 :

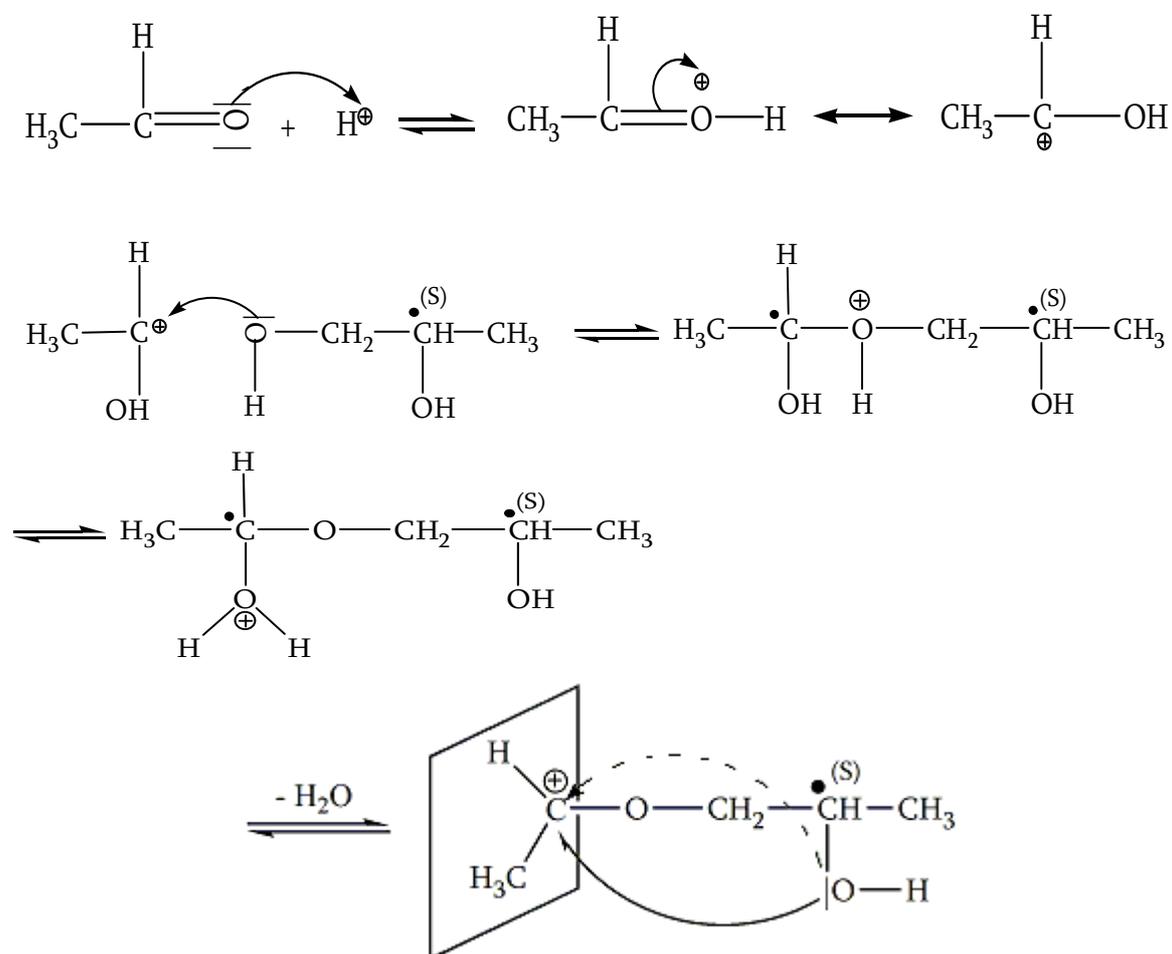


La troisième étape est une réaction d'hydrolyse de la fonction ester. Les *B*-cétoacides sont peu stables, ils perdent facilement une molécule de gaz carbonique (décarboxylation) par chauffage :

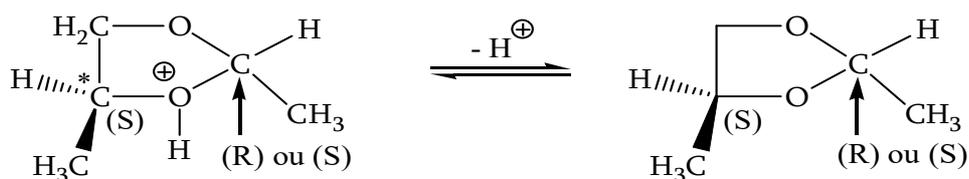


Exercice IV-14

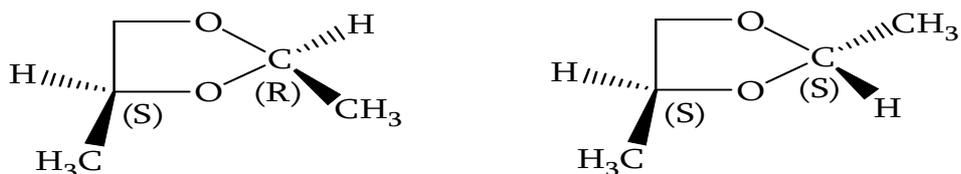
La réaction d'acétalisation débute par la protonation de la fonction carbonyle puis se poursuit par l'attaque nucléophile de l'une des fonctions alcool du diol sur l'éthanal. L'attaque de l'autre fonction permet enfin de créer le cycle acétalique.



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.



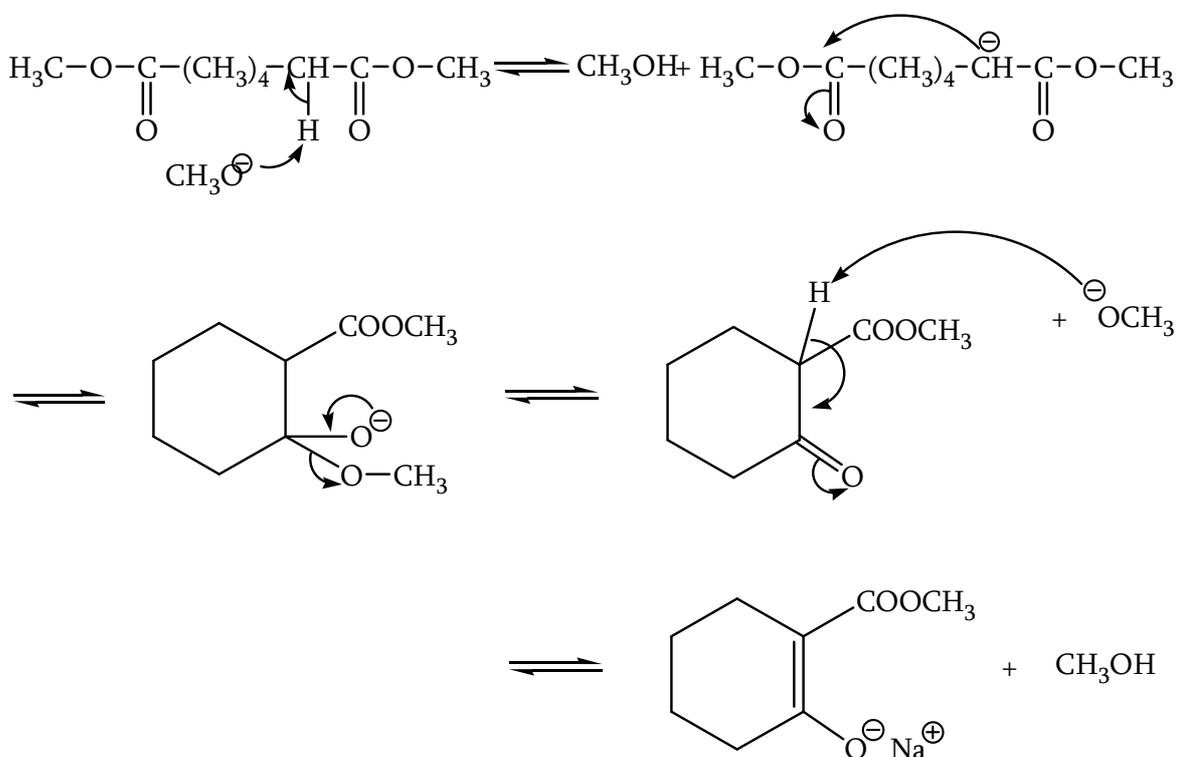
Le produit obtenu est donc un mélange équimolaire des deux acétals cycliques SR et SS, diastéréoisomères, représentés ci-dessous :



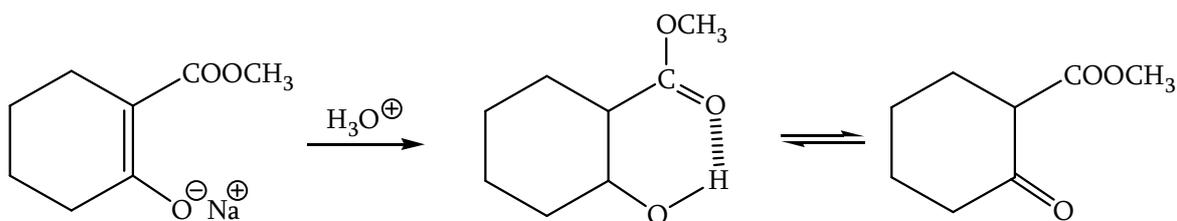
Il possède donc une activité optique

Exercice IV-15

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).



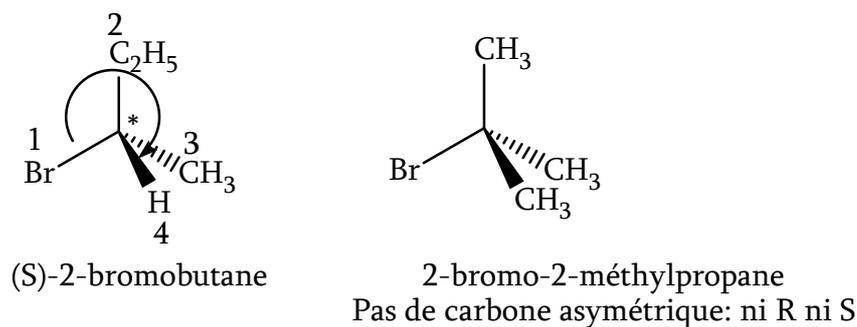
Puis l'hydrolyse en milieu acide permet d'obtenir le β -cétoester cyclique qui est en équilibre avec sa forme énolique stabilisée par chélation.



Exercice IV-16

1) **A** : 2-bromobutane ; **B** : 2-bromo-2-méthylpropane

2)



3) Les substrats sont : 2-bromobutane et 2-bromo-2-méthylpropane

Le nucléophile est : méthylthiolate (CH_3S^-)

Le nucléofuge est : Br^-

4) L'ordre de ces réactions :

On a une substitution de Br^- par le méthylthiolate CH_3S^- sur les deux molécules \Rightarrow Substitution Nucléophile.

Pour la molécule **A**, on a une réaction bimoléculaire $\Rightarrow \text{SN}2$

Pour la molécule **B**, on a une réaction monomoléculaire $\Rightarrow \text{SN}1$

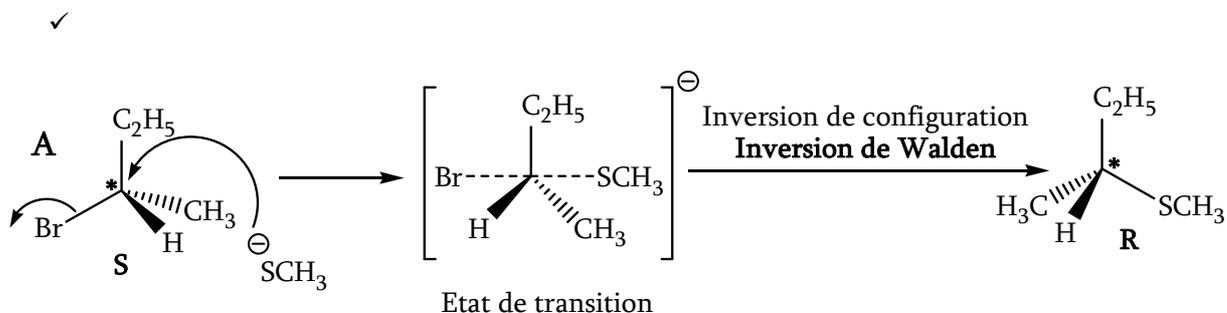
5) L'équation de vitesse de ces réactions :

Pour la molécule **A** : $v = k \cdot [\text{CH}_3\text{-CHBr-C}_2\text{H}_5] \cdot [\text{CH}_3\text{S}^-]$

Pour la molécule **B** : $v = k \cdot [(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$

6)

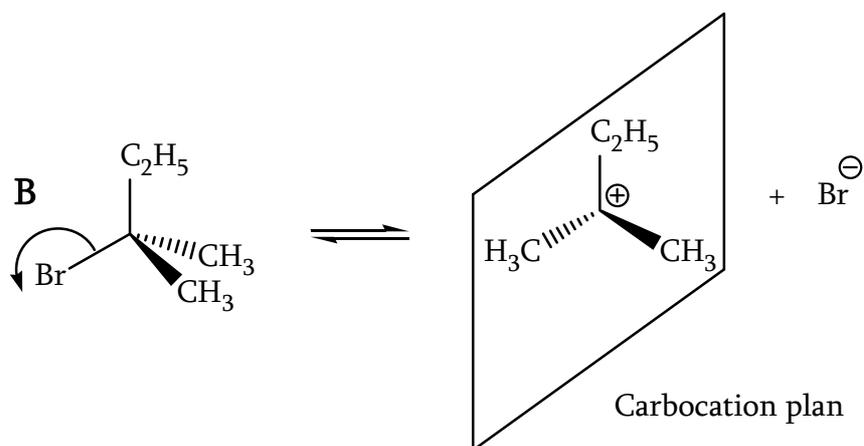
- ✓ Pour la molécule A, la réaction est de type **SN2** : c'est un mécanisme **en une seule étape**. L'approche de l'entité nucléophile CH_3S^- du substrat provoque le départ de l'entité nucléofuge Br^- . Cette approche se fait du côté opposé à la liaison C-Br.



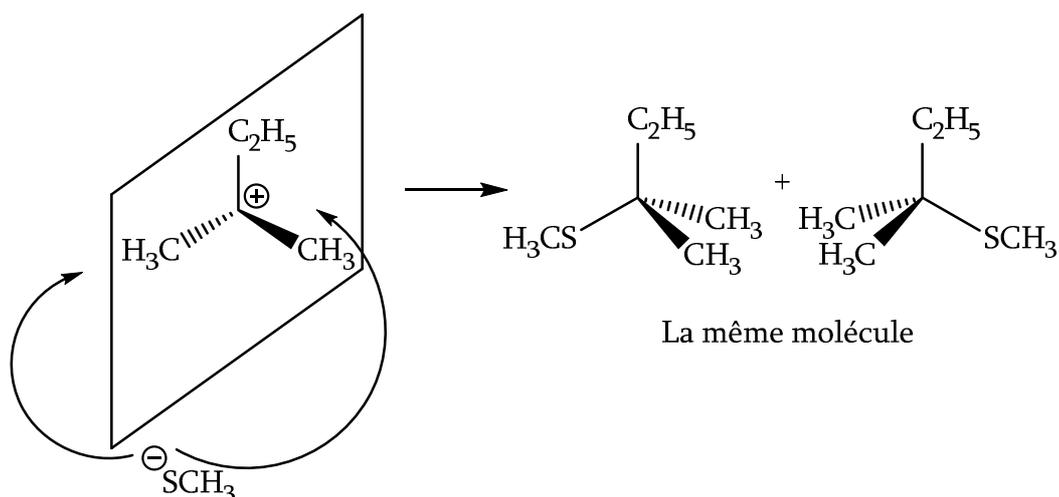
Puisque le substrat contient un carbone asymétrique, on assiste à une **inversion de configuration** appelée **inversion de Walden**.

- Pour la molécule B, la réaction est de type **SN1** : Ce type de mécanisme **se fait en deux étapes** et implique une seule entité dans l'étape lente de la réaction :

✓ **1^{ère} étape (lente)** : Départ du nucléofuge Br^- , étape cinétiquement déterminante, formation d'un carbocation :



✓ **2^{ème} étape (rapide)** : Attaque du réactif nucléophile CH_3S^- sur le carbocation, des deux côtés du plan :



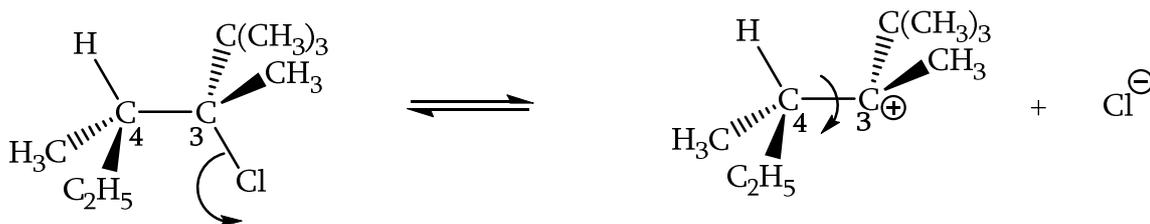
Exercice IV-17

1) On chauffe la solution d'hydroxyde de potassium pour **favoriser la réaction d'élimination**.

2) La nature du solvant (**éthanol**) est **polaire protique** qui favorise la réaction d'élimination d'ordre 1 (E1).

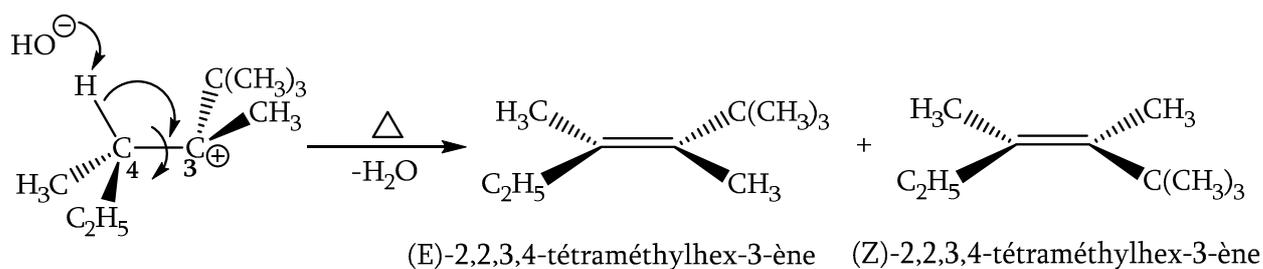
3) **Règle de Zaytsev** : une élimination E, sous contrôle thermodynamique, conduit à l'alcène le plus stable (le proton part préférentiellement du carbone le moins hydrogéné) :

- **1^{ère} étape** (lente et limitante par sa vitesse) : la liaison C-Cl se rompt sous l'influence d'un solvant polaire protique et un carbocation plan se forme :



(3R,4R)-3-chloro-2,2,4-tétraméthylhexane

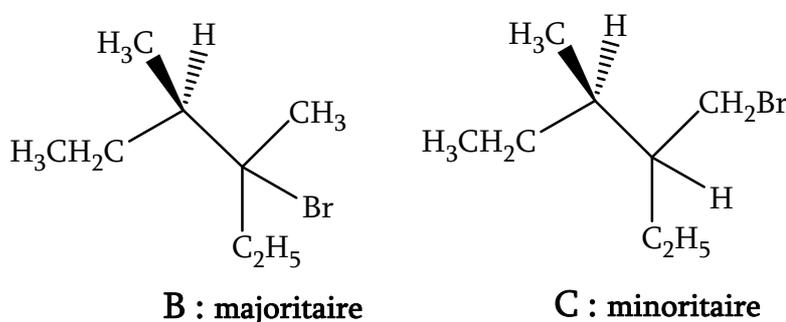
- **2^{ème} étape** (rapide) : la base HO⁻ arrache un proton porté par un carbone adjacent à la liaison C-Cl, pour conduire à un alcène :



Exercice IV-18

1) Nom de la molécule **A** : 2-éthyl-3-méthylpent-1-ène

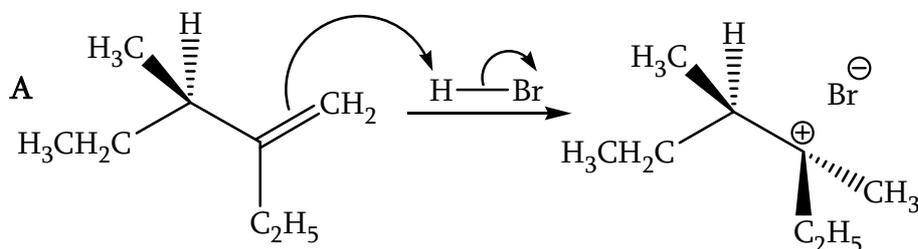
2) Formule du composé **B** (majoritaire) et **C** (minoritaire) :



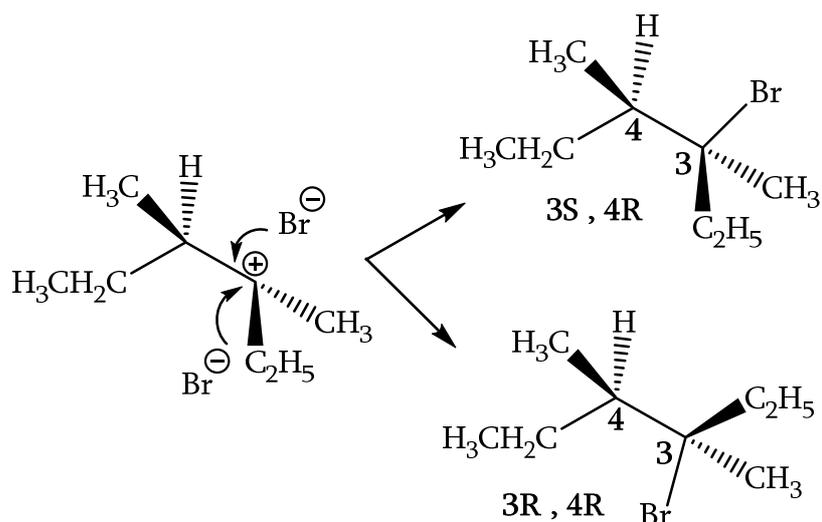
Règle de Markovnikov : Lors de l'addition électrophile ionique d'un composé $A^{\delta+}-B^{\delta-}$ sur un alcène dissymétrique, B se fixe sur le carbone le plus substitué (le moins hydrogéné).

3) Mécanisme de la réaction :

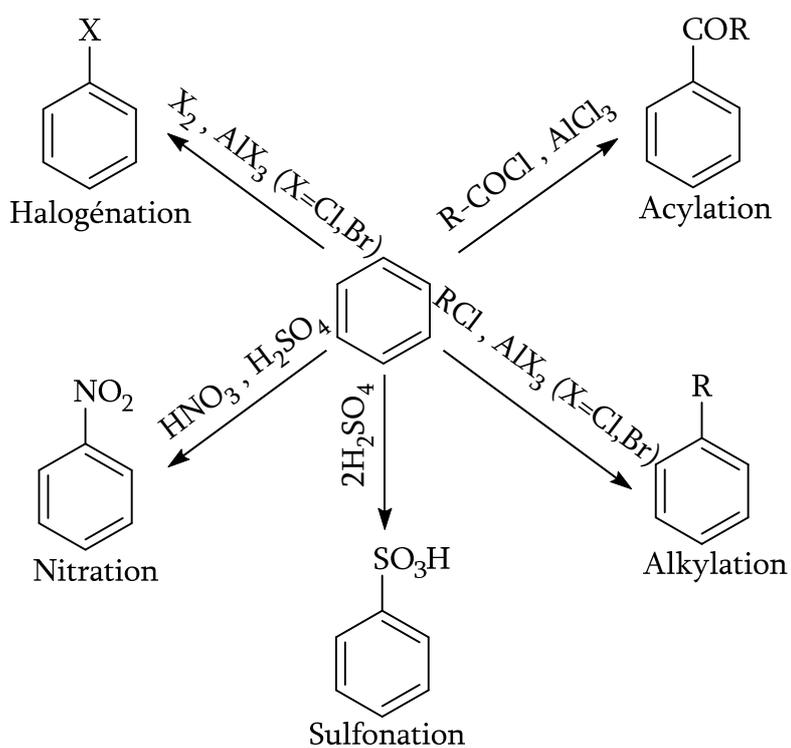
- 1^{ère} étape : L'électrophile H^+ réagit sur les électrons π de la double liaison pour conduire à un carbocation intermédiaire :



- 2^{ème} étape : L'ion halogénure vient alors attaquer le carbocation pour finalement former la molécule halogénée :



Exercice IV-19



Exercice IV-20

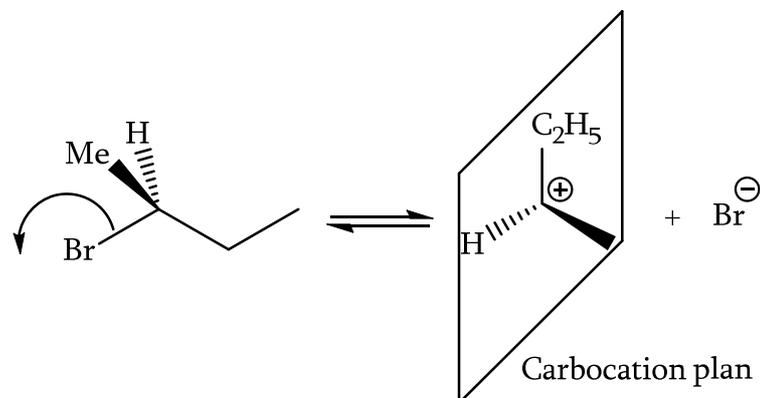
1) Le substrat est : $\text{CH}_3\text{-CHBr-C}_2\text{H}_5$ (Alkyl halogéné RX)

Le nucléophile est : $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}^-$

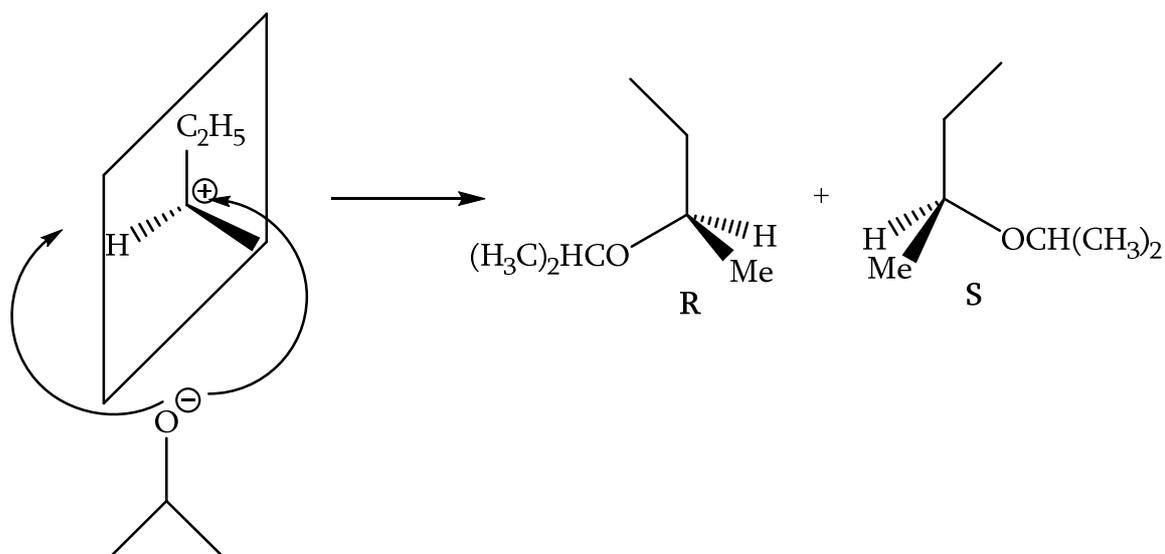
2) La réaction se déroule via un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$. On remarque bien, selon le digramme, qu'il y a deux étapes (deux états de transition).

3)

- **1^{ère} étape (lente)** : Départ du nucléofuge Br^- , étape cinétiquement déterminante, formation d'un carbocation :

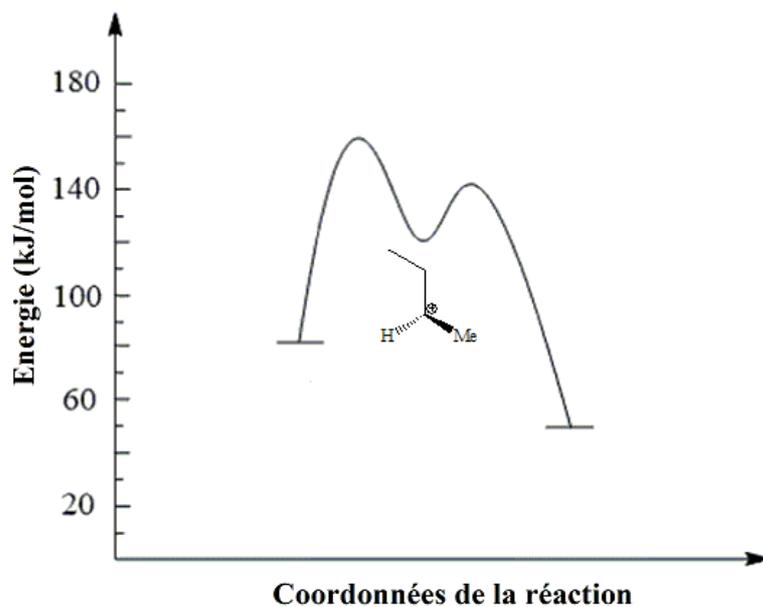


- **2^{ème} étape (rapide)** : Attaque du réactif nucléophile $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HCO}^-$ sur le carbocation, des deux côtés du plan :

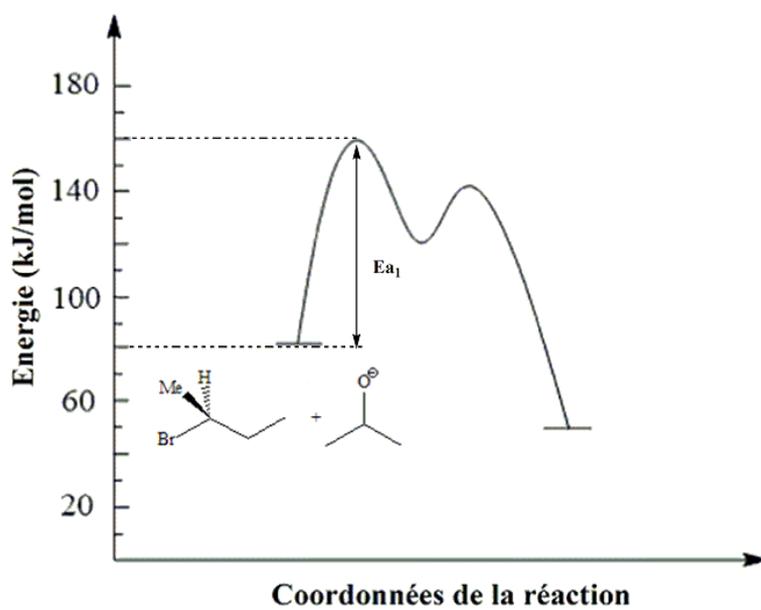


L'étape cinétiquement déterminante est l'étape 1 ; l'étape de la formation du carbocation (lente).

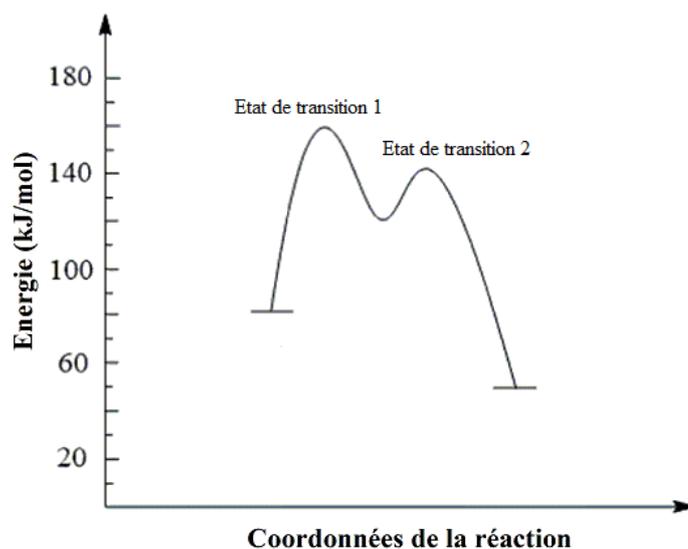
4) Oui, il y a un intermédiaire réactionnel dans cette réaction comme le montre le diagramme. La structure est :



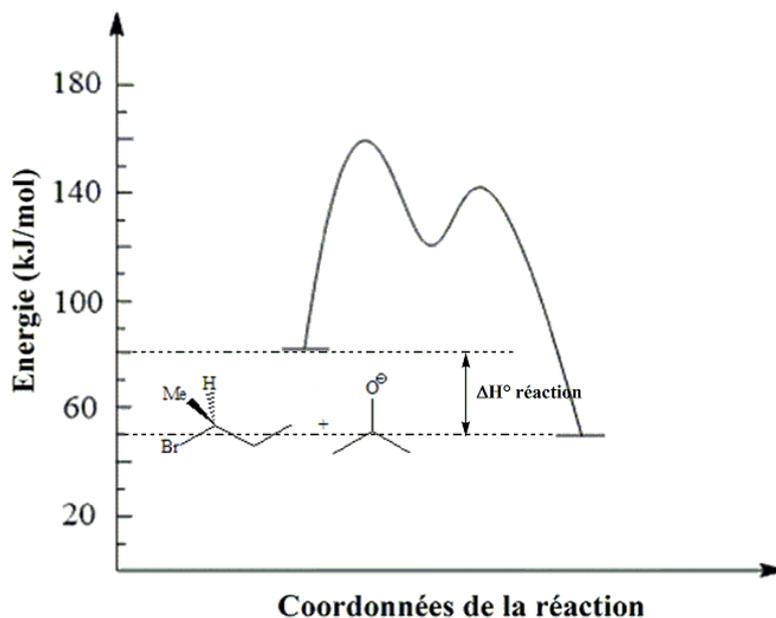
5) La valeur de E_{a1} est : $160 - 80 = 80$ kJ/mol (à partir du diagramme).



6)



7) La valeur de ΔH° réaction est : $50 - 80 = -30$ kJ/mol.



8) La réaction est exothermique ($\Delta H^\circ < 0$).

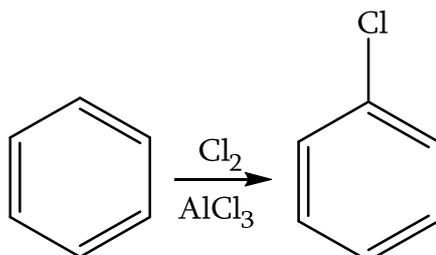
9) $v = k \cdot [\text{CH}_3\text{-CHBr-C}_2\text{H}_5]$

Exercice IV-21

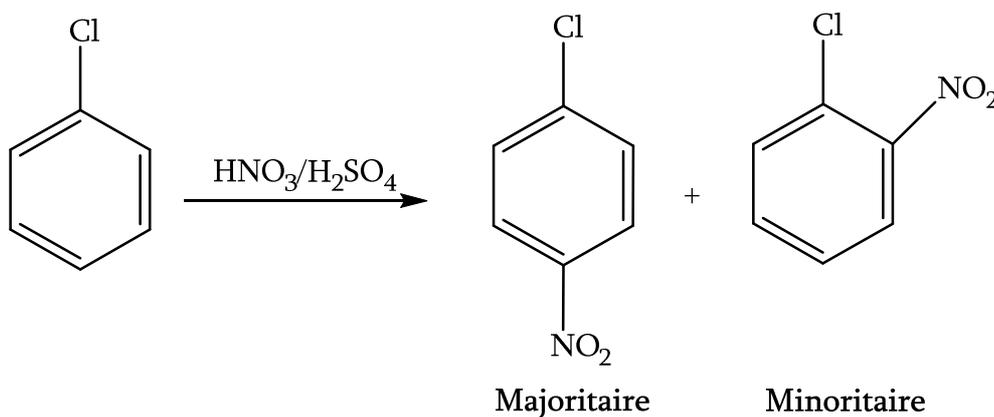
1) Les réactions mises en jeu sont la chloration (halogénéation) et la nitration du benzène.

2) Les substitutions doivent être faites dans l'ordre chloration, puis nitration. Lorsque la chloration est la première, le chlore orientera la seconde substitution (nitration) en ortho et para avec prédominance en para. Dans le cas contraire le groupement nitro est désactivant (électroattracteur par effet $-M$) et orientera la substitution en méta et on obtient le produit non désiré.

3) La chloration est :



Ensuite la nitration :

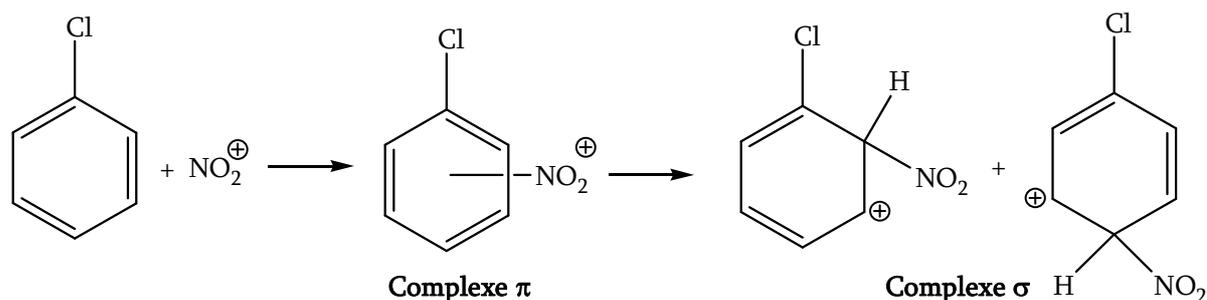


4) Mécanisme de la nitration :

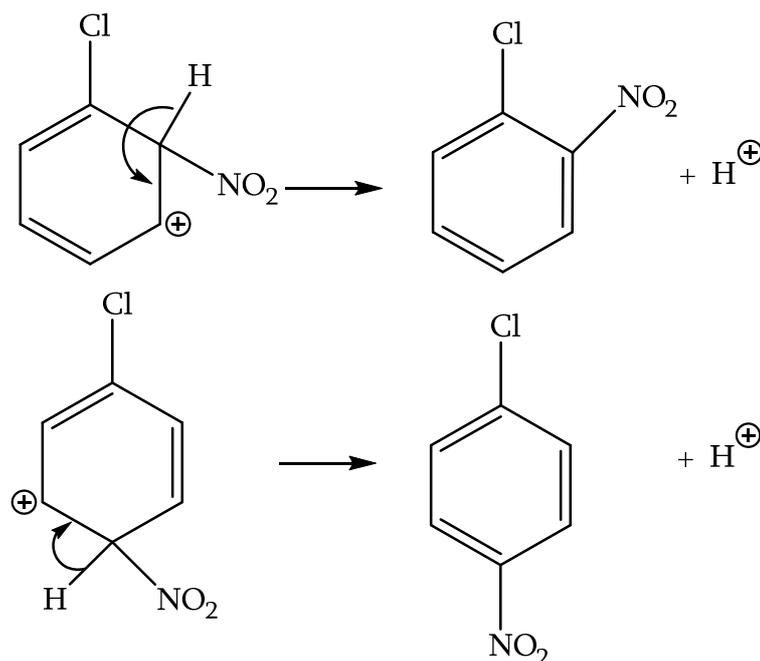
- 1^{ère} étape : formation du réactif électrophile (E^+) :



- 2^{ème} étape (lente) : formation de l'intermédiaire de Wheland.



3^{ème} étape (rapide) : perte de proton et régénération de l'aromaticité.



5) Remarque : Les halogènes sont ortho/para directeurs.

Dans la première substitution ; chloration ou bromation, le chlore (ou le brome) se fixe sur le benzène pour donner le chloro (ou bromo) benzène. L'orientation de la seconde substitution peut s'expliquer en faisant appel aux effets électroniques exercés par le substituant déjà porté par le benzène. Le brome (ou le chlore) exerce un effet inductif électroattracteur $-I$ et un effet mésomère électrodonneur $+M$. Ce dernier emporte sur l'effet inductif, d'où l'orientation de la substitution électrophile de Cl^+ (ou Br^+) en ortho et para avec prédominance en para pour des raisons d'encombrement stérique.

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. Lhommet, *La chimie au p.c.e.m. et premier cycle universitaire, 2, Chimie organique, Exercices avec solutions*, Vuibert.
- Encyclopedia of Physical Organic Chemistry, 6 Volume Set, Zerong Wang, Uta Wille, Eusebio Juaristi, John Wiley & Sons, 17 avr. 2017, pages 4464.
- Boulenouar MESSAOUDI, Hocine ALLALI, *Cours de chimie organique*, 2018.
- Soderberg, Timothy, *Organic Chemistry with a Biological Emphasis Volume I*, 2019. Chemistry Publications. http://digitalcommons.morris.umn.edu/chem_facpus/1.
- Xin Liu, Organic chemistry I, Kwantlen Polytechnic University, 2021. EBOOK ISBN: 978-1-989864-52-4, PRINT ISBN: 978-1-989864-51-7