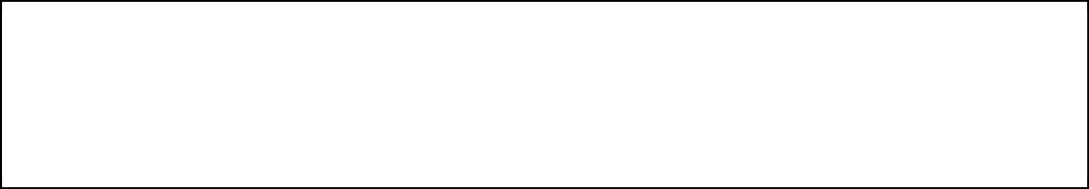


**DEPARTEMENT DE CHIMIE**

**FILIERE SVTU/S2**

**TRAVAUX DIRIGES RESOLUS**



**CHIMIE ORGANIQUE**

# Préparés par : Pr. A. TIKAD

**Pr. A. AMECHROUQ**

**ANNEE UNIVERSITAIRE : 2019-2020**

# Travaux dirigés de chimie organique Filière SVTU-S2

**Série N° 1**

## Exercice 1 :

Déterminez l’hybridation des carbones et des hétéroatomes dans les molécules suivantes :

H H O H H

H C S H H

H C C O H

H C C O H

H C C N

H

(**1**) (**2**) (**3**) (**4**)

## Exercice 2 :

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

O O

H

O N O

N

O

OH O

H

N (**A**) O OH

## Exercice 3 :

Donnez le nom systématique de chacune des molécules suivantes selon les règles de nomenclature de l’IUPAC :

O

O

O

(a)

(b)

O

H O

(c)

Ph

F

(d)

(e)

O

N

OH

Cl

(f)

O

O

(g)

O CN

(h)

(i)

CHO

N

(j)

OH

F

OH

NH2 O

(k)

I (l)

CHO O

O

OH

O

Br

(m)

(n) (o)

CH3 NO2 OH

(p) (q) (r) (s)

# Travaux dirigés de chimie organique Filière SVTU-S2

**Série N° 2**

## Exercice 1 :

1. Donnez deux isomères de chaîne de 1-chlorobutane
2. Donnez deux isomères de position du pentan-1-ol.
3. Donnez deux isomères de fonction de l’acide *n*-butanoïque.

## Exercice 2 :

Présentez par un astérisque (\*) les carbones asymétriques et précisez la configuration (*Z*) ou

(*E*) des doubles liaisons appartenant aux composés suivants :

H3C

CH3

CH3

CH3

H3C

H

Ph N

O

O

S CH3

N CH3

**(*Z*)-rétinal**

CHO

OH

**Pénicilline** O

## Exercice 3 :

Selon la règle séquentielle de Cahn-Ingold-Prelog (CIP), classez par ordre de priorité les substituants suivants :

1. -CH2OCH3 -Ph -CH3 -OCH3
2. -OH -CH2NHCH3 -CN -CH2OH
3. -CH(CH3)2 -CH2F -C(CH3)3 -CH=CH2
4. -CH2OCH3 -COCH3 -COH -SCH3
5. -F -CH2I -Br -CH2Cl

## Exercice 4 :

Dessinez les structures de chacune des molécules suivantes en montrant clairement la configuration absolue de chaque carbone asymétrique :

1. (*S*)-3-Fluoro-3-phénylhexane
2. (3*S*,5*R*)-3-Amino-5-bromo-octanal
3. (5*R*,3*E*)-4-Fluoro-5-hydroxy-3-iodohex-3-én-2-one
4. (1*S*,3*R*)-1-Fluoro-3-méthylcyclohexane

## Exercice 5 :

Déterminez la configuration absolue (R,S) des carbones asymétriques appartenant aux molécules suivantes :

CO2H

H2C CH

H3C H

C2H5

CH3

H

H2N

CH3 CH2OH

C CH

NC

S O

H

HO H

NH2

**A B C D**

HO SH

H C2H5

NC Cl

H

Br

I

Ph H

HO H

NH2

H

H3C H

H CO2H H

F OHC Et

**E F G H**

COCH3

Ph Cl

CH3

**I**

COCH3

Br H

H NH2

CH2OH

**J**

CONH2

C

l

H

H

F

CCl3

**K**

CHO

H OH

F CH3

CH3

**L**

## Exercice 1 :

**Travaux dirigés de chimie organique Filière SVTU-S2**

**Série N° 3**

On considère les trois molécules suivantes :

H

H3C C

H H

C C CBr3

H OH

H N H

OHC OH



H

H

F **A** 2 Me

CO2H

HO CH2OH

**B C**

1. Combien y a-t-il de stéréoisomères possibles de **A** ? Indiquez-les par leurs configurations.
2. Attribuez la configuration absolue (R,S) des carbones asymétriques des molécules **B** et **C**.
3. Redessinez chacune des molécules **B** et **C** en projection de **Newman** et **Fischer**.
4. Déterminez la configuration erythro, thréo ou méso du composé **C**.

## Exercice 2 :

1. Représentez tous les stéréoisomères du 2-bromo-3-chloro-butane (**A**) en projection de

**Cram**, en attribuant la configuration absolue (R,S) à chaque carbone asymétrique

1. Définissez les types de relation stéréochimique existant entre ces stéréoisomères.
2. Utilisez les projections de **Cram** et **Fischer** pour représenter le (2*R*,3*S*)-diaminobutane (**B**). Cette molécule est-elle chirale ?

## Exercice 3 :

1. Donnez toutes les formes limites et l’hybride de résonance des molécules suivantes :

O

I H H3C

F

CH3 OH

r Br

O

B

CH3

**1 2 3 4**

1. Classez ces acides par ordre décroissant de pKa. Justifiez votre réponse.

O O

OH O2N OH

O O

NC

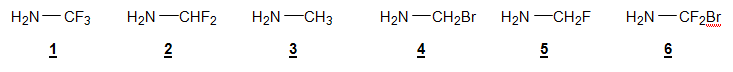
OH OH

O

Bu OH

**A B C D E**

1. Classez ces amines par ordre croissant de basicité. Justifiez votre réponse.



# Corrigé de la série N° 1

## Exercice 1 :

L’hybridation des carbones et des hétéroatomes dans les molécules suivantes :

sp2

sp3

H

sp3

H O

sp sp2

H

sp sp

H

H C S H

H C C O H

sp2

C C O

H C C N

sp3

sp3 H

sp3

H sp2 H H

(**1**) (**2**)

## Exercice 2 :

(**3**) (**4**)

cétone

amine

ester

alcool

O O secondaire

H éther OH O

O N O

H

N

nitrile

(**A**)

O

amide tertiaire

N

OH

O acide

aldéhyde

carboxylique

## Exercice 3 :

Le nom systématique de chacune des molécules suivantes selon les règles de nomenclature de l’IUPAC :

O

2

4

3 5

O

(a)

6

7

8

1 5 3

6 4 2 1 O

O

H 1 O

(b)

(c)

1. : 5-Ethyl-2,7-diméthyloct-7-én-3-one
2. : 3-Cyclopropylhexa-3,5-diénoate d’isopropyle
3. : Méthanoate de propyle

Ph 9

1 3 4 6 8

2 5 7

F

1 2 OH 7

3 6 6 N

5

3

O

4

1

2

5 Cl

4

1. : 4-Fluoro-6-méthyl-5-phénylnon-2-én-7-yne
2. : 3-Propoylhept-5-yn-2-ol
3. : *N*-Ethyl-*N*-méthyl-4-chlorohex-3-énamide

6 8

2

1 3

O 4

3

4 2

7

6

F

4

2

5

3

O

1. 5

5

O 1 CN

1. (i)

CHO

1

1. : 3-Butylpent-4-ynoate d'éthyle
2. : 2-Ethyl-4-oxohex-5-ènenitrile
3. : 3-Ethyl-4-fluoro-2-méthylocta-2,4-dién-6-ynal

6 NH2 O

2

3

6

1

5

4

7

I

2 3 4 6

5

5

1

N

7 4 3

OH

2

8

1 OH

1. *N*,*N*-diméthyl-4-cyclobutyl-2,6-diméthylhepta-1,6-dièn-3-amine
2. Acide 3-amino-4-hydroxyhex-5-ynoïque
3. 4-Butyl-5-iodo-3-methylocta-1,7-diène

3 2 O

7

5

O

4

3

6

2

1 1

8 4 6

Br 5

CHO O

6 OH

5

4

3

1

2

1. (o)
2. : 4-Bromo-7-cyclohexyloct-5-én-3-one
3. : 2,6-Diméthyl-3-*tert*-butylcyclohexanone
4. : Acide 5-Formyl-4-phénylhex-3-énoïque

CH3 NO2 OH

(p) (q) (r) (s)

1. : Benzène ; (q) : Toluène ; (r) : Nitrobenzène ; (s) : Phénol

# Corrigé de la série N° 2

## Exercice 1 :

1. Deux isomères de chaîne de 1-chlorobutane.

Cl

Cl Cl

1-Chlorobutane

1. Deux isomères de position du pentan-1-ol.

OH

Pentan-1-ol

OH OH

1. Deux isomères de fonction de l’acide *n*-butanoïque.

O

O O

OH

Acide *n*-butanoï que O O

## Exercice 2 :

Les carbones asymétriques sont présentés par un astérisque (\*) :

H3C

CH3

**Z**

CH3

**E Z**

**E**

**E**

H

Ph N

O

\* \* S

N \*

CH3 CH3

CH3 H3C O

## Exercice 3 :

**(*Z*)-rétinal**

CHO

OH

**Pénicilline** O

Selon la règle séquentielle de Cahn-Ingold-Prelog (CIP), le classement par ordre de priorité des substituants est le suivant :

1. -OCH3 > -CH2OCH3 > -Ph > -CH3 Justification:

OCH3 CH2OCH3

CH3

H



C

O C H H

C C H

H

C

H

H C C H

O C

1. –OH > -CH2OH > -CN > -CH2NHCH3 Justification:

OH CH2OH

H

N CH2NHCH3

N C H

O H C

H C N C

C H C H

O H N H

N

H H

c) -CH2F > -C(CH3)3 > -CH=CH2 > -CH(CH3)2

Justification:

CH2F

C(CH3)3

H H

C CH2 H

H H

CH(CH3)2

H C H C C H H H

C H C C H

H

H

C C C C H

F H H

C

C

H H

H H

H

d)-SCH3 > -COCH3 > -COH > -CH2OCH3

Justification:

SCH3

O

C CH3

O

C H CH2OCH3

O C O C

H H H

C O H

S C

C O

C

O C H

H C H H

H H H H

e) Br > -F > -CH2I > -CH2Cl Justification:

Br F

CH2I

I

CH2Cl

Cl

C H C H

H H

## Exercice 4 :

Les structures de chacune des molécules avec la configuration absolue des carbones asymétriques :

1. (*S*)-3-fluoro-3-phénylhexane :

1

1. (3*S*,5*R*)-3-amino-5-bromo-octanal :

H

Ph F

6

2 4

3

5

8

1

3

2

4

5

6

7

O H2N H

Br H

1. (5*R*,3*E*)-4-fluoro-5-hydroxy-3-iodohex-3-én-2-one :

O F

1

2

3

4

5

6

I

1. (1*S*,3*R*)-1-Fluoro-3-méthylcyclohexane :

H 2

HO H

H

## Exercice 5 :

F 1 3

6 4

5

CH3

Détermination de la configuration absolue (R,S) des carbones asymétriques :

CO2H



\* C

H N CH3

H2C CH

NC \*

H3C H

C CH S\* O



2 H2OH

**A** (R)

H

**B** (R)

**C** (S)

ordre de priorité:

NH2 > CO2H > CH2OH > CH3

ordre de priorité:

CN > CCH > CH=CH2 > H,

(H en avant)

ordre de priorité:

-S > -O > CH3 > H

C2H5

HO

CH3

H

H

NH2

H3C

H 2 3

HO

C2H5 H

NH2

ordre de priorité:

- C2\* : OH > C3\* > CH3 > H

- C3\* : NH2 > C2\* > C2H5 > H

**D** (2S,3R)

Newman

**D** (2S,3R)

Cram



HO SH

2

3

H C2H5

NC Cl

 2 H



Br 3

H3C H H CO2H

**E** (2R,3R) **F** (2S,3R)

ordre de priorité:

- C2\* : OH > C3\* > CH3 > H

* C3\* : SH > C2\* > C2H5 > H (H en avant)

ordre de priorité:

- C2\* : Cl > C3\* > CO2H > H

* C3\* : Br > C2\* > CN > H (H en avant)



Ph H



I

3

4

HO H

 2



3

H

NH2

H F OHC Et

**G** (3R,4S) **H** (2S,3R)

ordre de priorité:

* + C3\* : F > C4\* > vinyl > H
  + C4\* : I > C3\* > Ph > H (H en avant)

ordre de priorité:

* + C2\* : OH > CHO > C3\* > H
  + C3\* : NH2 > C2\* > Et > H (H en avant)



COCH3

3

Ph Cl

CH3

**I** (3S)

COCH3

Ph Cl

3

CH3

ordre de priorité:

Cl > COCH3 > Ph > CH3



COCH3

3

4

Br H Br

H NH2 H CH2OH

COCH3

H NH2



3

4

CH2OH

ordre de priorité:

* C3\* : Br > COCH3 > C4\* > H (H en avant)
* C4\* : NH2 > C3\* > CH2OH > H (H en avant)

**J** (3S,4R)



CONH2

l

H

2

3

H

F

C

CCl3

CONH2

C



l

H

2

H

3

F

CCl3

ordre de priorité:

* C2\* : Cl > C3\* > CONH2 > H (H en avant)
* C3\* : F > CCl3 > C2\* > H (H en avant)

**K** (2R,3S)

CHO

2

3

2

3

H OH H

F CH3 F CH3

**L** (2S)

.

CHO

OH CH3

CH3

ordre de priorité:

* C2\* : OH > C3 > CHO > H (H en avant)
* C3 n'est pas un carbone asymétrique

# Corrigé de la série N° 3

## Exercice 1 :

1. Le composé (**A**) possède un carbone asymétrique et une double liaison, donc il a 22 = 4 stéréoisomères : (2E,4R), (2E,4S), (2Z,4R) et (2Z,4S).

H H H

4

H3C C C C

3 2

F **A**

CBr3

1

1. Attribution de la configuration absolue (R,S) : Pour la molécule **B** :

Selon la règle de Cahn-Ingold et Prelog l’ordre de priorité est :

* Pour C2\* : OH > CO2H > C3\* > H (2R)
* Pour C3\* : NH2 > C2\* > Me > H (3S)

Pour le carbone asymétrique 3, le 4ème élément (H) est dans le plan de la feuille. Pour faciliter la détermination de la configuration absolue, il est conseillé de le placer en arrière du plan par simple rotation de 120° autour de l’axe C2-C3.

H OH

3 2

H2N H

120°

C3

Me OH

H H



3 2

Me CO2H

H2N

CO2H

**B B** (2R,3S)

Pour la molécule **C** :

Selon la règle de Cahn-Ingold et Prelog l’ordre de priorité est :

* Pour C2\* : OH > CHO > C3\* > H (2R)
* Pour C3\* : OH > C2\* > CH2OH > H (3S)

OHC OH H



2

3

H

HO CH2OH

**C** (2R,3S)

1. Projections de **Newman** des molécules **B** et **C** :

H OH



H2N H

H HO

2

3

CO H

Me

Me CO2H

H2N H 2

**B** (Cram)

**B** (Newman)

OHC OH

H

CHO

HO 2 H

3

H

HO H

HO CH2OH

CH2OH

**C** (Cram)

1. Représentations de **Fischer** des molécules **B** et **C** :

**C** (Newman)

* Pour la représentation de Fischer de la molécule **B**, on doit d’abord effectuer deux rotations de 120° des deux centres C2\* et C3\* autour de l’axe C2-C3 pour transcrire la chaine carbonée (en coloration rouge) dans le plan. Ensuite, l’observateur doit regarder dans le sens opposé de la chaine carbonée de telle sorte que les substituants horizontaux soient vers l’avant et les substituants verticaux de la chaine carbonée (CO2H et CH3) soient vers l’arrière. Noter bien que la tête de l’observateur doit être placée vers le carbone le plus oxydé (dans notre cas c’est le groupement CO2H).

H OH

3 2

120°

Me CO2H H

3 2



3

H H2N

OH

H

CO2H

OH H

2

3

CO2H

OH

2

3

H N H

C et C

H2N

H H N H

2 Me

2

CO2H

2

Me Me

**B** (2R,3S)

**Fischer**

de **B** (2R,3S)

* Pour la représentation de Fischer de la molécule **C**, on doit d’abord effectuer une seule rotation de 180° du centre C3\*autour de l’axe C2-C3 pour transcrire la chaine carbonée dans le plan. Ensuite, l’observateur doit regarder dans le sens opposé de la chaine carbonée de telle sorte que les substituants horizontaux soient vers l’avant et les substituants verticaux de la chaine carbonée (CHO et CH2OH) soient vers l’arrière.

OHC OH H

2 3

180° C

OHC CH2OH H

2 3

H OH HO

CHO

OH H

2

3

CHO

H OH

2

3

HO H

H 3 HO H

HO CH2OH



CH2OH

CH2OH

**C** (2R,3S)

**Fischer**

de **C** (2R,3S)

* Noter bien que la tête de l’observateur doit être placée toujours vers le carbone le plus oxydé (dans le cas des composés **B** et **C**, ce sont respectivement les groupements CO2H et CHO qui seraient du côté de la tête de l’observateur).

4) D’après la représentation de Fischer de la molécule **C**, sa configuration est Thréo.

## Exercice 2 :

1. Le 2-bromo-3-chloro-butane possède 2 carbones asymétrique, donc il a 22 = 4 stéréoisomères : (2R,3R), (2R,3S), (2S,3S) et (2S,3R). Leurs projections de Cram sont :

Cl CH3

3 2

H H

H3C CH3

3 2

H H

H3C Br

3 2

H H

Cl Br

3 2

H H

H3C Br

Cl Br

Cl CH3

H3C

CH3

**A1** (2R,3R) **A2** (2R,3S) **A3** (2S,3S) **A4** (2S,3R)

1. Les relations stéréochimiques existant entre les 4 stéréoisomères :

Cl CH3

3 2

H H

H3C Br

3 2

H H

H3C Br Cl CH3

**A1** (2R,3R)

**A3** (2S,3S)

: Enantiomères

H3C

CH3

3 2

Cl Br

3 2

: Diastéréoisomères

H H H H

Cl Br

H3C

CH3

**A2** (2R,3S) **A4** (2S,3R)

1. Les projections de **Cram** et **Fischer** pour le (2*R*,3*S*)-diaminobutane (**B**) :

Me Me

3 2

H H

Me

H2N H

2

3

H N H

H2N H N

CO2H

2

H

3 H

plan de symétrie

H2N

NH2 2 2

**B** (2R,3S)

(Cram)

Me Me

**B** (2R,3S)

Fischer

La molécule **B** possède un plan de symétrie, du coup elle n’est pas chirale, on dit qu’elle est Méso.

## Exercice 3 :

1. Les formes limites et les hybrides de résonance des différentes molécules :

**O**

O

O

**I**

H

I

H

I

H

**1**

O 

H

O

O



I

I

H

I

H

hybride de résonance

F

H3C

**2**

CH3 : absence de système conjugué, donc pas de formes mésomères

OH



**Br**

Br

Br

Br

CH3

CH3

CH3

CH3

**3 O**

O

O

O



Br

Br

hybride de résonance

CH3

O 

CH3

O



**Br**

Br

Br

Br

Br

 

**4**

 hybride de résonance

1. Classement des acides par ordre décroissant de pKa :

O O

OH O2N OH

O O

NC

OH OH

O

Bu OH

**A B C D E**

EI (+I)

Et

EI (-I) NO2

EI (+I)

Me

EI (-I) CN

EI (+I)

Bu

* L'influence des groupements cyano (CN) et nitro (NO2) se caractérise par un effet inductif attracteur (**-I**). Cet effet fragilise la liaison O-H de l’acide carboxylique (en augmentant la polarité de la liaison), donc elle devient plus acide.
* Le groupement nitro (NO2) exerce un effet inductif attracteur (**-I**) plus important que celui du groupement cyano (CN), donc l’acidité (**B**) > l’acidité (**D**) et sachant que pKa = -log(Ka), alors pKa(**B**) < pKa(**D**).
* Les groupements butyle (C4H9), éthyle (C2H5) et méthyle (CH3) exercent un effet inductif donneur (**+I**), donc l’acidité (**C**) > l’acidité (**A**) > l’acidité (**E**) et sachant que pKa = -log(Ka), alors pKa(**C**) < pKa(**A**) < pKa(**E**).

Le classement final de ces acides par ordre décroissant de pKa est le suivant :

pKa décroissant 

**E A C D B**

1. Classement des amines par ordre croissant de basicité :

H2N

F

F H2N

F

H

F H2N

F

H

H H2N

H

Br

H H2N

H

H Br

H H2N F

F F

**1 2 3 4 5 6**

EI (-I) 3F

EI (-I) 2F

EI (+I) CH3

EI (-I)

Br

EI (-I) F

EI (-I) 2F, Br

* Les groupements fluor et brome sont des électroattracteurs par effet inductif (EI) attracteur (**-I**), donc ils diminuent la basicité de l'azote en l'appauvrissant en électrons.
* Lorsque le nombre de groupements attracteurs augmente, l'effet électroattracteur (inductif attracteur) augmente, donc la basicité diminue : basicité (**1**) < basicité (**2**) < basicité (**5**).
* χ(F) > χ(Br) donc basicité (**5**) < basicité (**4**) et basicité (**1**) < basicité (**6**).
* La molécule **3** porte le groupement CH3 qui exerce un effet inductif (EI) donneur (+**I**), donc c’est l’amine la plus basique.

basicité croissante 

**1 6 2 5 4 3**

H2N CHF2 H2N CH3 H2N CH2Br H2N CH2F

**2 3 4 5**

H2N CF2Br

**6**