

**DEPARTEMENT DE CHIMIE**

**FILIERE SVTU/S2**

**TRAVAUX DIRIGES RESOLUS**

**CHIMIE ORGANIQUE**

Préparés par : Pr. A. Tikad  
Pr. A. Amechrouq  
Pr. C. Sekkate  
Pr. M. A. Ajana

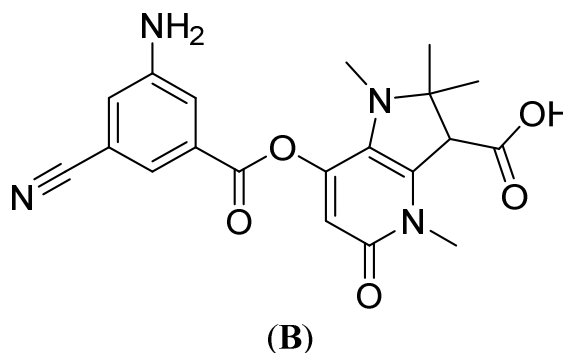
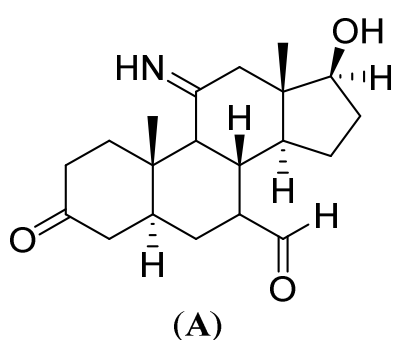
**ANNEE UNIVERSITAIRE : 2018-2019**

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

**Série N° 1**

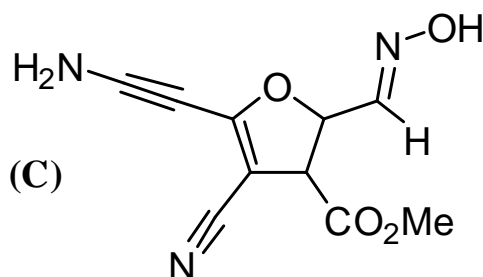
**Exercice 1 :**

Encercler et nommer les groupements fonctionnels qui contiennent des atomes d'oxygène et/ou d'azote dans les molécules suivantes :



**Exercice 2 :**

Déterminer l'hybridation des carbones et des hétéroatomes dans la molécule suivante :



**Exercice 3 :**

Donner 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-2,2,7-triméthylnon-3-én-5-ol
- 4) 2,2-Dibromo-6-fluoro-4-isopropylhept-4-éнал

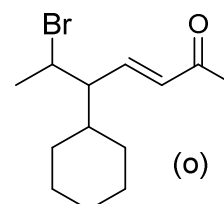
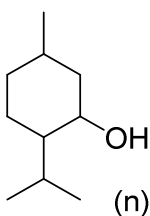
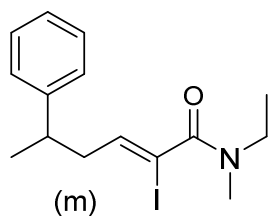
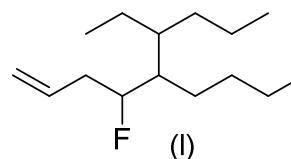
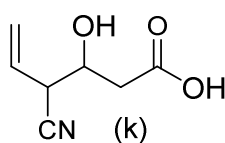
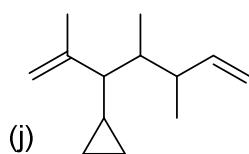
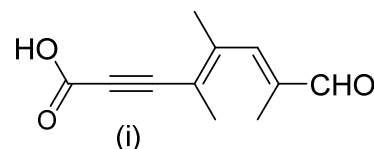
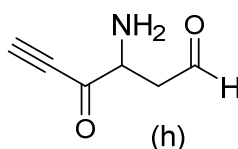
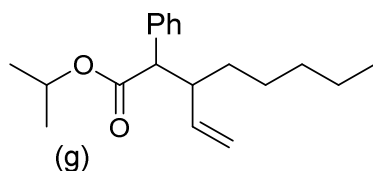
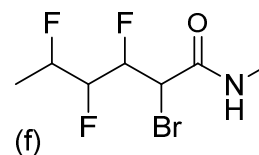
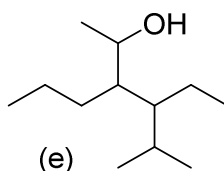
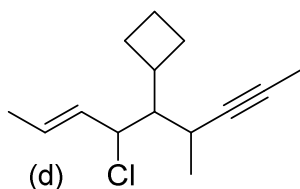
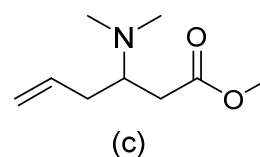
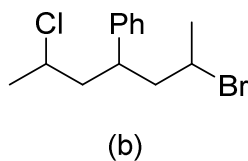
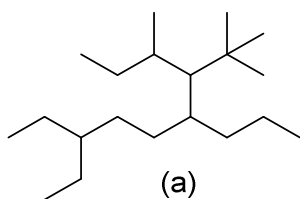
5) 6-Amino-3-chloro-5-hydroxyheptan-2-one

6) Acide 2-cyano-4-oxopent-2-énoïque

7) 2-Chloro-3-isopropylcyclobutanone

### Exercice 4 :

Donner le nom systématique de chacune des molécules suivantes selon les règles de nomenclature de l'IUPAC :



## Travaux dirigés de chimie organique Filière SVTU-S2

### Série N° 2

#### Exercice 1 :

Représenter tous les isomères de constitution de formule moléculaire suivante (calculer le nombre d'insaturation de chaque molécule) :

- a)  $C_4H_{10}O$       b)  $C_2H_5N$       c)  $C_4H_6$

#### Exercice 2 :

1) Dessiner les deux conformations chaise de chacune des molécules suivantes :

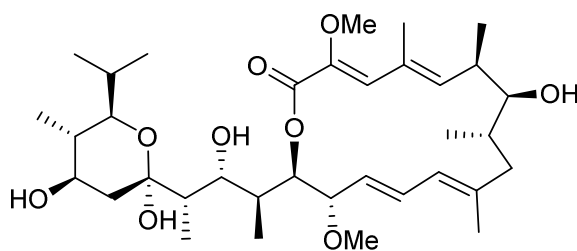
- a) *Cis*-1,4-dibromocyclohexane  
b) *Trans*-1,4-dibromocyclohexane

2) Parmi les quatre conformations laquelle est la plus stable ? justifier votre réponse.

3) Donner la représentation de Newman de la conformation la plus stable (on regardera le long des liaisons C1-C6 et C3-C4).

#### Exercice 3 :

Présenter par un astérisque (\*) les carbones asymétriques et préciser la configuration (*Z*) ou (*E*) des doubles liaisons appartenant au composé naturel suivant :



**Bafilomycin**

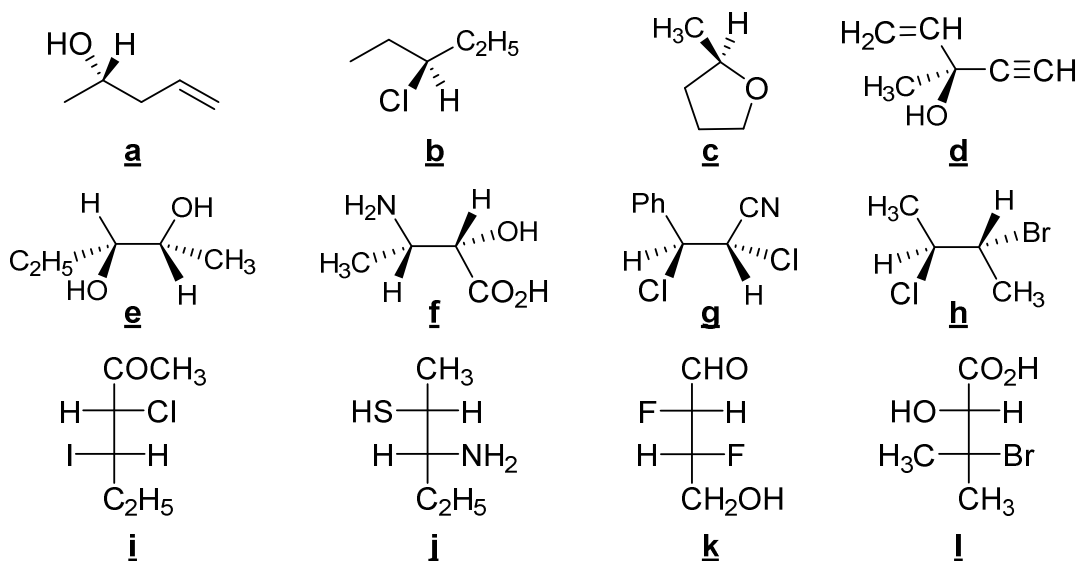
#### Exercice 4 :

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

- |               |               |              |               |
|---------------|---------------|--------------|---------------|
| a) $-CH_2F$   | $-Cl$         | $-CH_2Br$    | $-I$          |
| b) $-COOCH_3$ | $-OCH_3$      | $-CH_2OCH_3$ | $-COCH_3$     |
| c) $-CH=CH_2$ | $-CH(CH_3)_2$ | $-C(CH_3)_3$ | $-CH_2CH_3$   |
| d) $-CN$      | $-CH_2NH_2$   | $-NH_2$      | $-CH_2NHCH_3$ |
| e) $-Ph$      | $-CH_2SCH_3$  | $-SCH_3$     | $-CH_3$       |

### Exercice 5 :

Déterminer la configuration absolue (R, S) des carbones asymétriques dans les molécules suivantes :



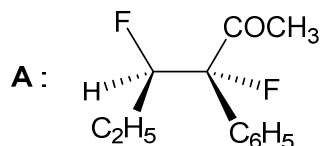
### Exercice 6 :

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

- a) (R)-3-Bromo-3-méthylhexane  
 b) Acide (2S,4R)-4-amino-2-cyanopentanoïque  
 c) (R)-2-Chloro-3-méthylbutane  
 d) (5S,3Z)-5-Fluoro-4-chlorohex-3-én-2-one  
 e) (3R,5S)-3-Hydroxy-5-méthylheptanal  
 f) (1R,3S)-1-Iodo-3-méthylcyclopentane

### Exercice 7 :

On considère le composé **A** dont la représentation en perspective de Cram est la suivante :



- a) Déterminer la **configuration absolue (R, S)** des carbones asymétriques du composé **A**.  
 b) Représenter en projection de **Newman** toutes les conformations décalées et éclipsées du composé **A** selon l'axe **C3-C4**.  
 c) Représenter en projection de **Fischer** le composé **A**.  
 d) Représenter en projections de **Cram** et **Fischer** l'**inverse optique** de **A** en indiquant la configuration absolue de ses carbones asymétriques.

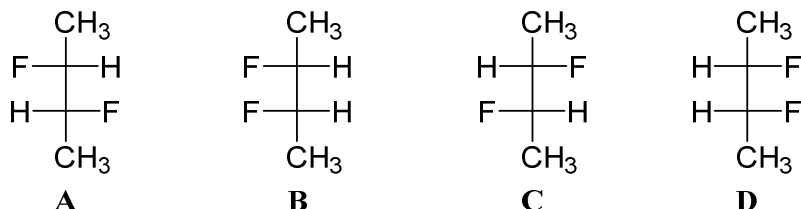
## Travaux dirigés de chimie organique

### Filière SVTU-S2

### Série N° 3

#### Exercice 1 :

On considère les représentations de Fischer des molécules suivantes :



- Déterminer la **configuration absolue** des carbones asymétriques pour chaque représentation.
- Quelle est la relation stéréochimique “**énantiomères, diastéréoisomères ou méso**” entre les différents isomères.
- Déterminer les molécules chirales et achirales.
- Représenter la molécule **A** en projection de **Newman** avec les deux groupements  $\text{CH}_3$  en Syn et Anti, et la molécule **B** en projection de **Cram**.

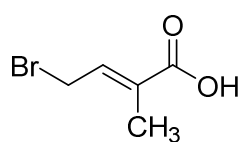
#### Exercice 2 :

On considère le composé **A** :  $\text{H}_3\text{C}-\text{CHF}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHBr}-\text{CH}_3$

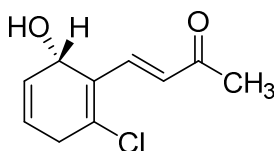
- Combien y a-t-il de stéréoisomères possibles ? indiquer les par leurs configurations.
- Donner la représentation en perspective de Cram des isomères (2R,3E,5S) et (2S,3E,5R).

#### Exercice 3 :

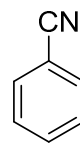
Donner toutes les formes limites et l'hybride de résonance des molécules suivantes :



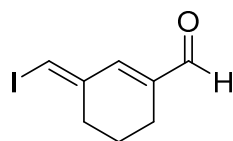
**a**



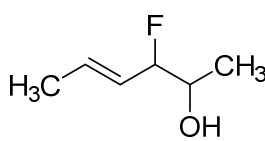
**b**



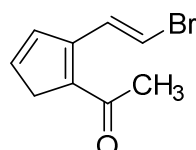
**c**



**d**



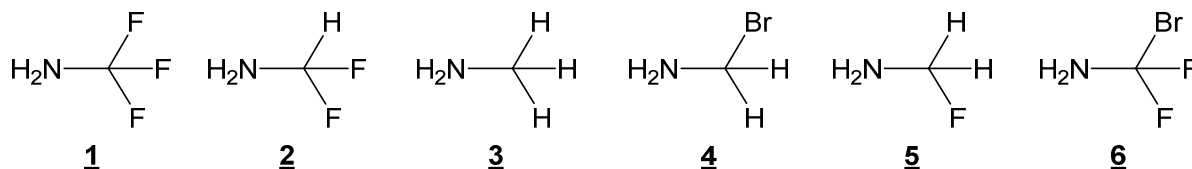
**e**



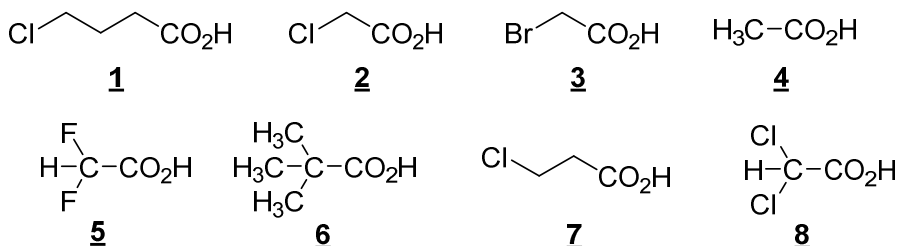
**f**

### Exercice 4 :

1) Classer ces amines par ordre croissant de basicité. Justifier votre réponse.



2) Classer ces acides carboxyliques par ordre décroissant de pKa. Justifier votre réponse.



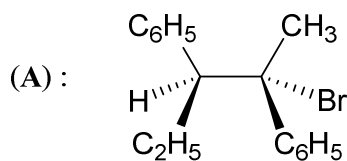
### Exercice 5 :

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

- a)  $\text{NH}_3$       b)  $\text{OH}^-$       c)  $\text{FeBr}_3$       d)  $\text{CN}^-$       e)  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$       f)  $\text{AlCl}_3$   
g)  $\text{H}^+$       h)  $\text{NO}_2^+$       i)  $\text{C}_6\text{H}_6$       j)  $\text{CH}_3\text{O}^-$       k)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$       l)  $\text{CH}_3-\text{CH}_2^+$

### Exercice 6 :

On considère le composé **A** dont la représentation en perspective de Cram est la suivante :



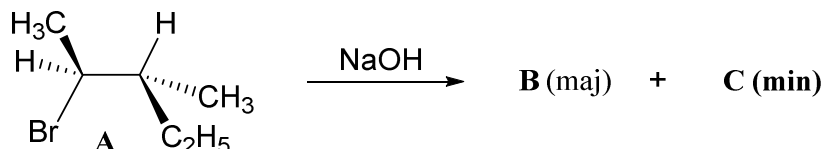
- Déterminer la **configuration absolue (R, S)** des carbones asymétriques du composé **A**.
- Donner la **nomenclature systématique complète** du composé **A** selon l'IUPAC.
- Représenter en projection de **Fischer** le composé **A**.
- On traite le composé **A** par du cyanure de sodium  $\text{NaCN}$  ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{CN}^-$ ) à température ambiante, la vitesse de la réaction est  $V = K [\text{A}]$ .
  - De quelle réaction s'agit-il ?
  - Détailler le mécanisme de cette réaction en indiquant la configuration absolue des produits obtenus **B** et **B'**.
  - Déterminer la relation stéréochimique qui existe entre **B** et **B'**.

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

**Série N° 4**

**Exercice 1 :**

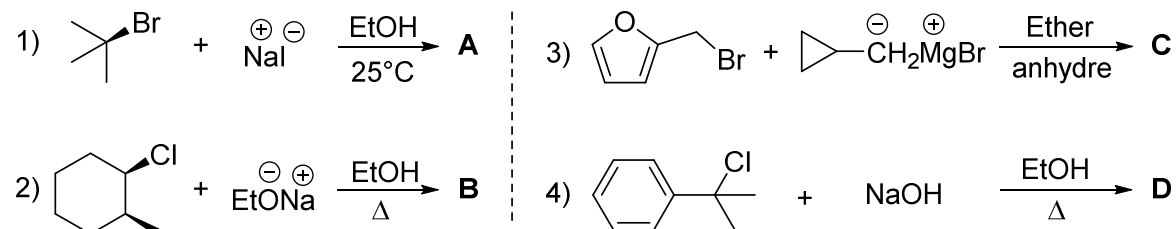
Le traitement du composé **A** avec de la soude à chaud conduit à la formation des deux produits **B** (majoritaire) et **C** (minoritaire) :



- 1) Sachant que la vitesse est  $V = [A] [\text{OH}^-]$ , de quelle réaction s'agit-il ?
- 2) Donner le mécanisme expliquant la formation des composés **B** et **C** ainsi que leur configuration.
- 3) Justifier la formation majoritaire de **B**.

**Exercice 2 :**

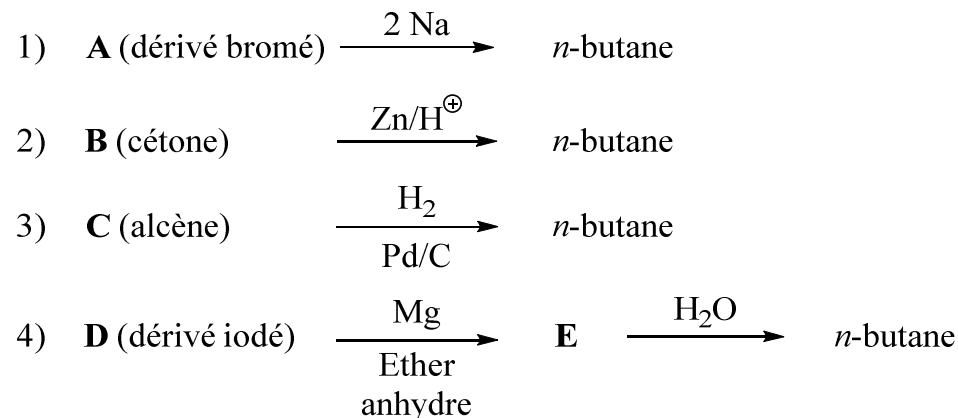
Donner la structure des produits **A**, **B**, **C** et **D** des réactions suivantes :



**Exercice 3 :**

La préparation de *n*-butane est possible selon plusieurs réactions présentées ci-dessous.

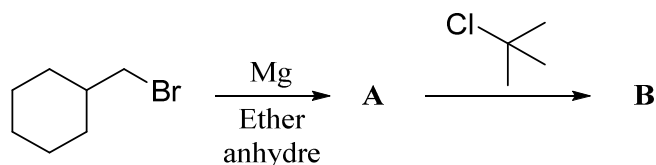
Donner la structure des composés **A**, **B**, **C**, **D** et **E**.



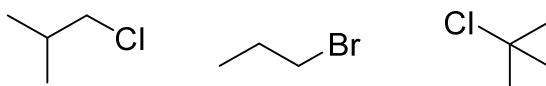


### Exercice 4 :

1) Compléter les réactions suivantes :



2) A partir des réactifs suivants :

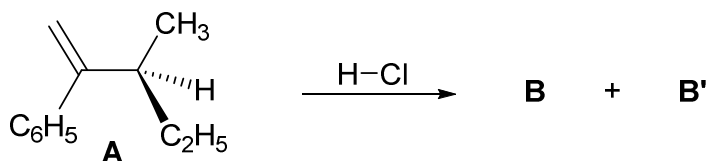


Proposer une synthèse du :

- 2,2-Diméthylpentane
- 2,5-Diméthylhexane

### Exercice 5 :

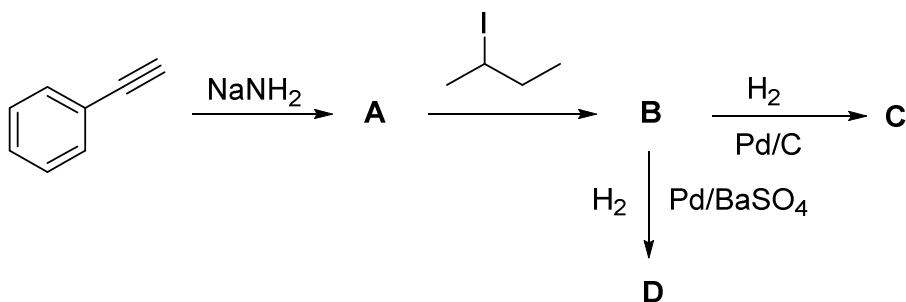
On considère la réaction suivante :



- De quelle réaction s'agit-il ?
- Donner le mécanisme de la réaction, en précisant la configuration absolue des produits obtenus.
- Quelle relation stéréochimique existe entre **B** et **B'** ?

### Exercice 6 :

Compléter les réactions ci-dessous en indiquant la structure des composés **A**, **B**, **C** et **D**.

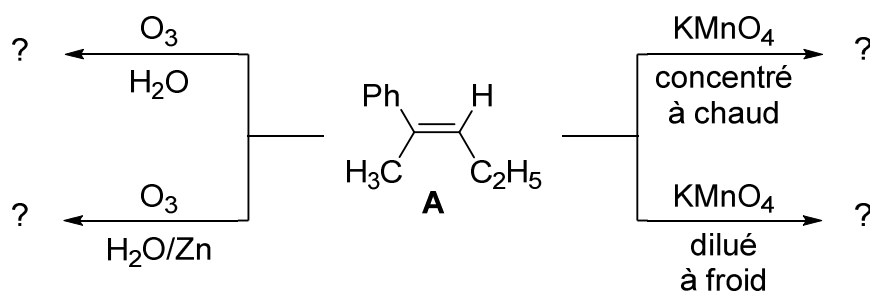


**Travaux dirigés de chimie organique**  
**Filière SVTU-S2**

**Série N° 5**

**Exercice 1 :**

L'alcène **A** de configuration (*E*) a subi plusieurs réactions d'oxydation ci-dessous, soit par ozonolyse soit en présence de  $\text{KMnO}_4$  :



1) Trouver le(s) produit(s) de chaque réaction en indiquant la configuration absolue des carbones asymétriques s'il y en a.

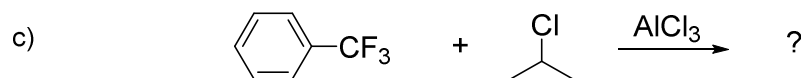
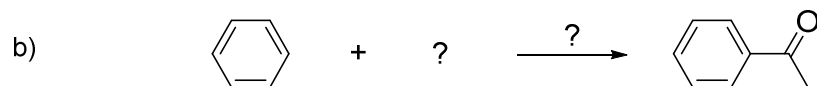
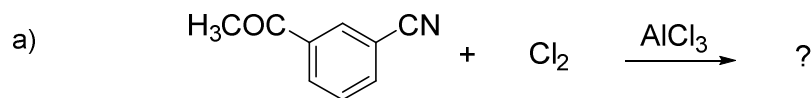
2) L'hydratation de l'alcène **A** avec de l'eau en présence d'une quantité catalytique de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conduit à un mélange racémique.

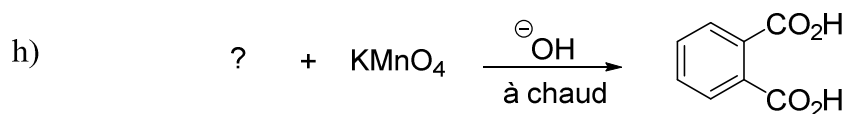
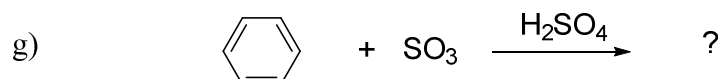
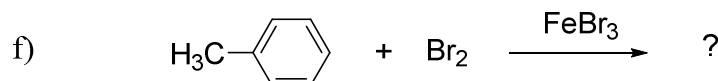
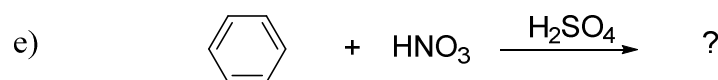
a) Détailler le mécanisme de la réaction, en précisant la configuration absolue des deux produits obtenus.

b) Donner la nomenclature systématique complète des produits obtenus.

**Exercice 2 :**

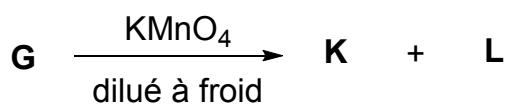
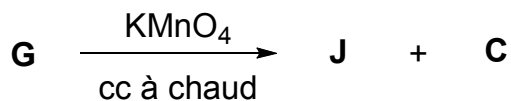
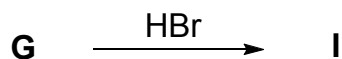
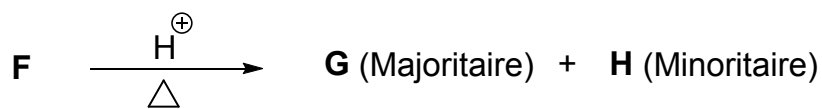
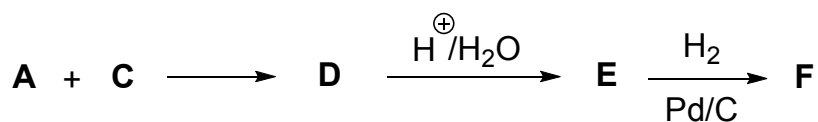
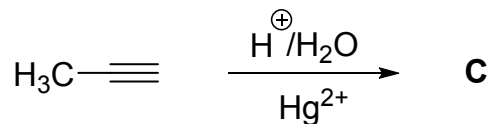
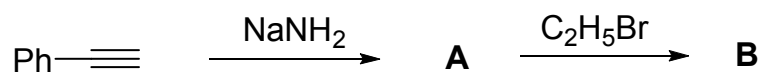
Compléter chacune des réactions suivantes :





### Exercice 3 :

Identifier les composés **A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K** et **L** :

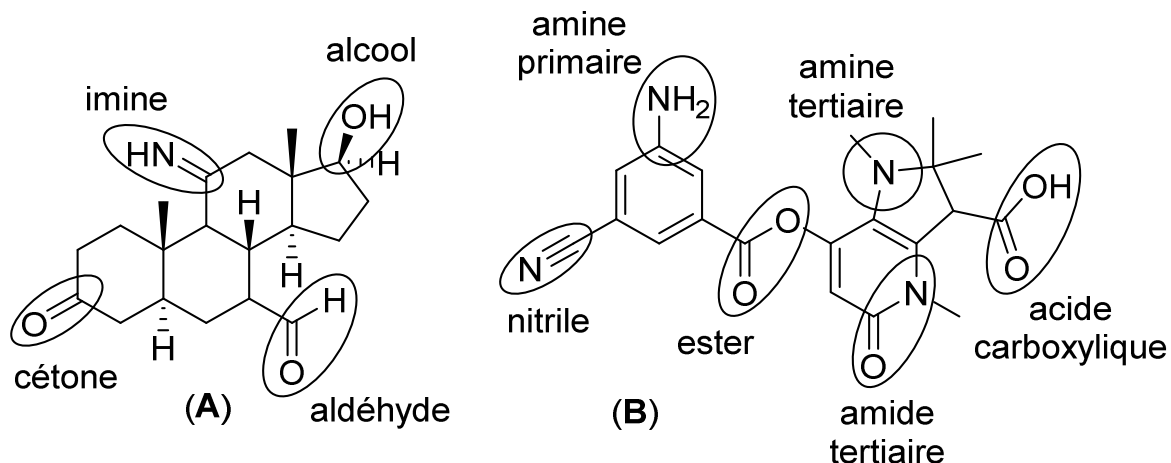


# *Corrections*

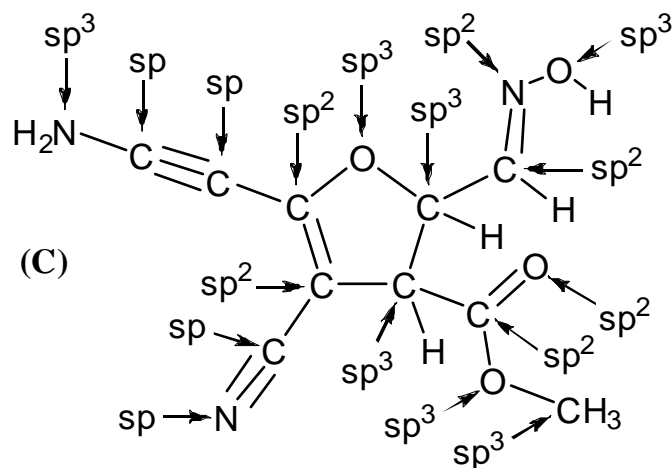
Travaux dirigés de chimie organique  
Filière SVTU-S2

Série N° 1

Corrigé exercice 1 :

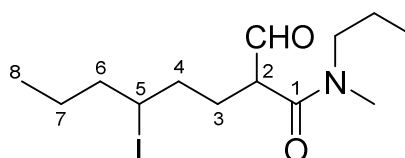
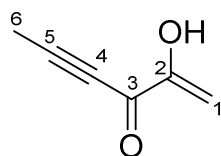


Corrigé exercice 2 :

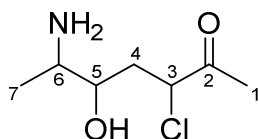


Corrigé exercice 3 :

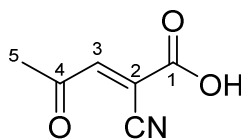
- 1) 2-Hydroxyhex-1-én-4-yn-3-one    2) *N*-méthyl-*N*-propyl-2-formyl-5-iodooctanamide



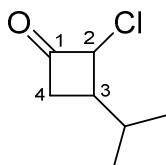
5) 6-Amino-3-chloro-5-hydroxyheptan-2-one



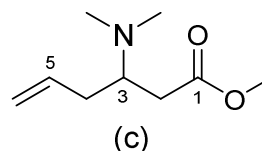
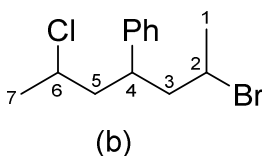
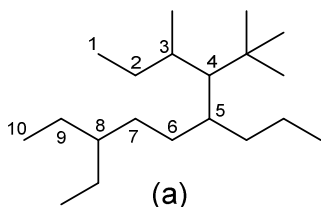
6) Acide 2-cyano-4-oxopent-2-énoïque



7) 2-Chloro-3-isopropylcyclobutanone



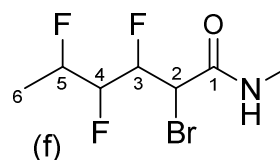
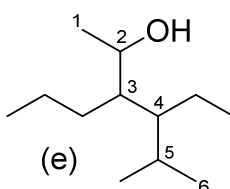
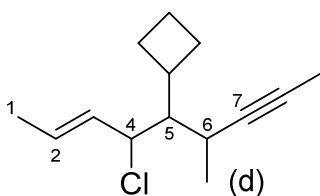
### Corrigé exercice 4 :



(a) : 4-tert-butyl-8-éthyl-3-méthyl-5-propyldécane

(b) : 2-Bromo-6-chloro-4-phénylheptane

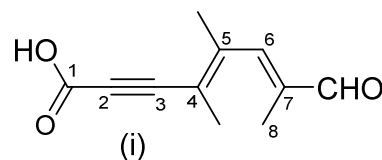
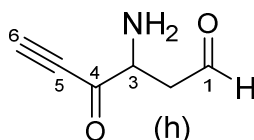
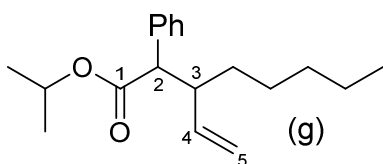
(c) : 3-N,N-diméthylaminohex-5-énoate de méthyle



(d) : 4-Chloro-5-cyclobutyl-6-méthylnon-2-én-7-yne

(e) : 4-Ethyl-5-méthyl-3-propylhexan-2-ol

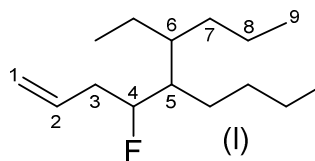
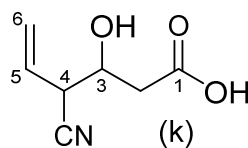
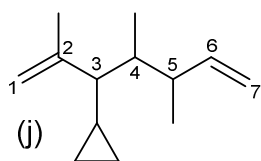
(f) : N-méthyl-2-bromo-3,4,5-trifluorohexanamide



(g) : 3-Pentyl-2-phénylpent-4-énoate d'isopropyle

(h) : 3-Amino-4-oxohex-5-ynal

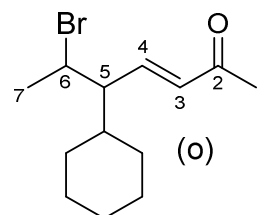
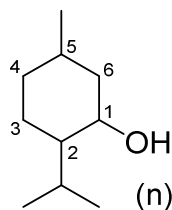
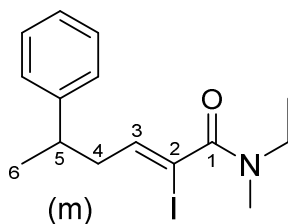
(i) : Acide 7-formyl-4,5-diméthyl-4,6-diène-2-ynoïque



(j) 3-Cyclopropyl-2,4,5-triméthylhepta-1,6-diène

(k) Acide 4-cyano-3-hydroxyhex-5-énoïque

(l) 5-Butyl-6-éthyl-4-fluoronon-1-ène



(m) : *N*-Ethyl-*N*-méthyl-2-iodo-5-phénylhex-2-énamide

(n) : 2-Isopropyl-5-méthylcyclohexanol

(o) : 6-Bromo-5-cyclohexylhept-3-én-2-one

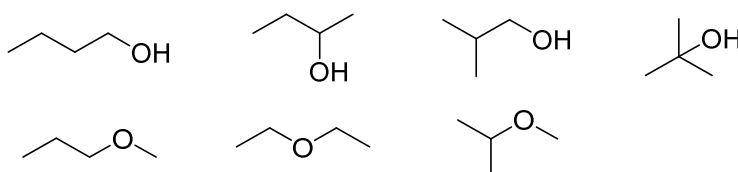
**Travaux dirigés de chimie organique**  
**Filière SVTU-S2**

**Série N° 2**

**Corrigé exercice 1 :**

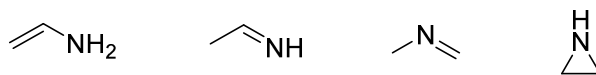
a) Pour la formule brute  $C_xH_yO_zN_t$ , le nombre d'insaturation  $Ni = (2x+2-y+t)/2$ .

Pour  $C_4H_{10}O$ ,  $Ni = (8+2-10+0)/2 = 0$ . Les isomères de constitution possibles sont :



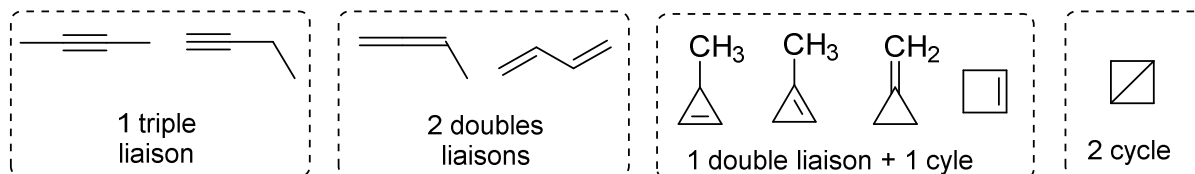
b)  $C_2H_5N$ , le nombre d'insaturation  $Ni = (4+2-5+1)/2 = 1$  (c'est-à-dire : une double liaison ou un cycle)

Donc les isomères de constitution possibles sont :



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

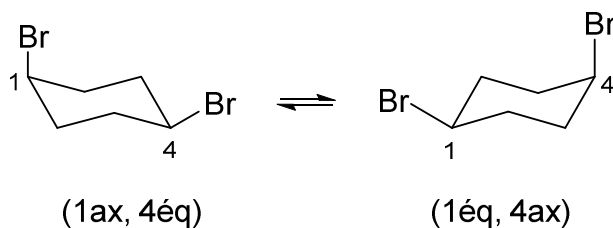
Donc les isomères de constitution possibles sont :



**Corrigé exercice 2 :**

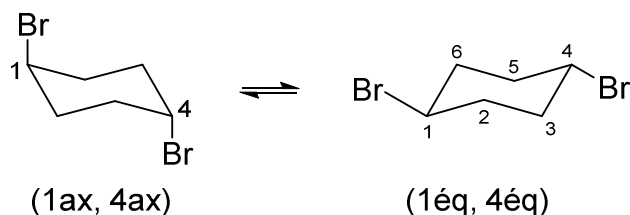
1) Les deux conformations chaise du 1,4-dibromocyclohexane :

a) *Cis*-1,4-dibromocyclohexane



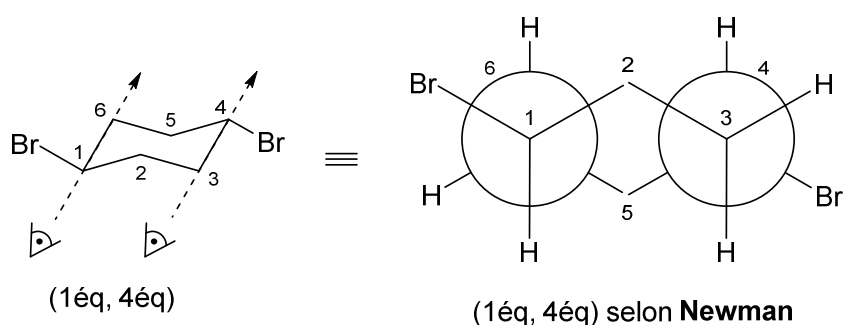


b) *Trans*-1,4-dibromocyclohexane



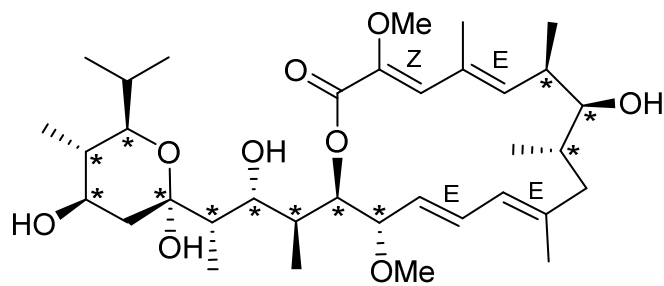
2) Le conformère le plus stable est (1éq,4éq) car c'est celui où les interactions 1,3-diaxiales sont minimales.

3) La représentation de Newman de la conformation la plus stable (1éq,4éq) (on regardera le long des liaisons C1-C6 et C3-C4).



### Corrigé exercice 3 :

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



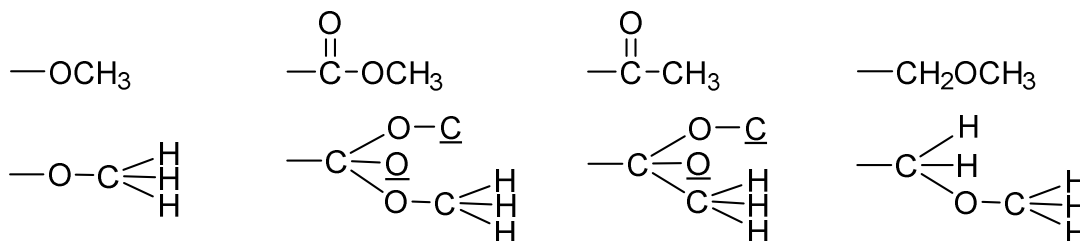
**Bafilomycin**

### Corrigé exercice 4 :

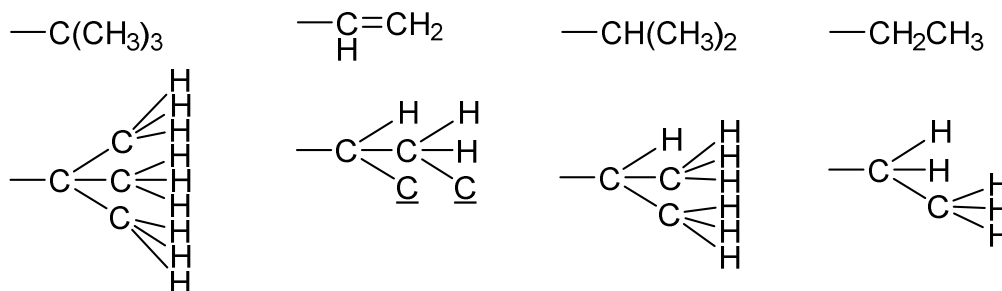
Selon la règle séquentielle de Cahn-Ingold-Prelog (CIP), le classement par ordre de priorité des substituants est le suivant :



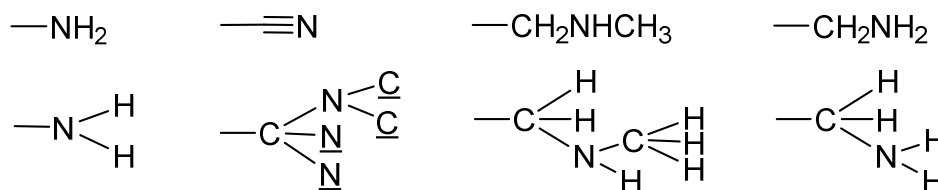
Justification:



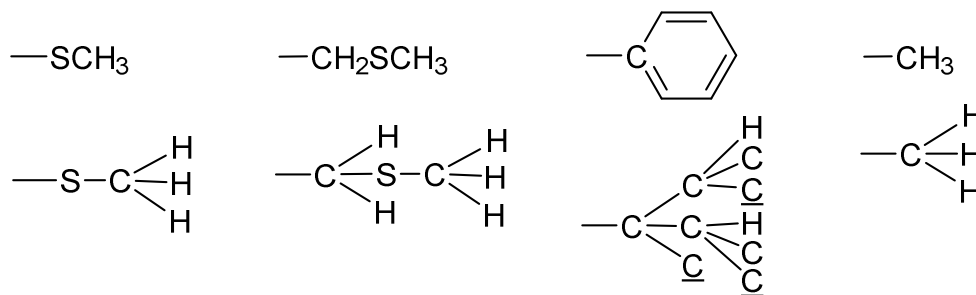
Justification:



Justification:

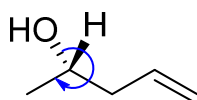


Justification:

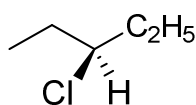


### Corrigé exercice 5 :

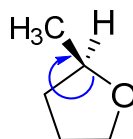
Détermination de la configuration absolue (R, S) des carbones asymétriques :



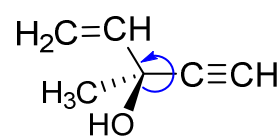
**a** (S)



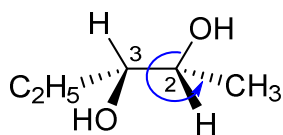
**b** (ni R ni S)



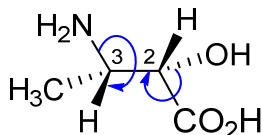
**c** (R)



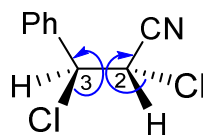
**d** (S)



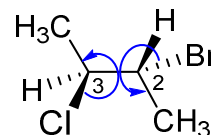
**e** (2R,3R)



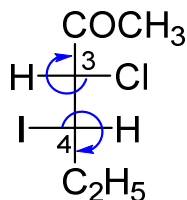
**f** (2S,3S)



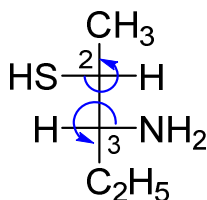
**g** (2S,3S)



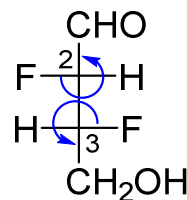
**h** (2R,3S)



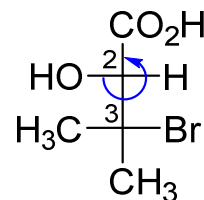
**i** (3S,4S)



**j** (2R,3R)



**k** (2R,3R)

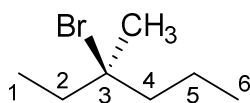


**l** (2R)

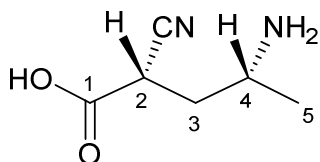
### Corrigé exercice 6 :

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

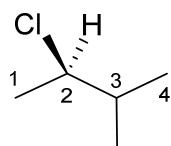
a) (R)-3-Bromo-3-méthylhexane :



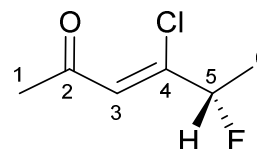
b) Acide (2S,4R)-4-amino-2-cyanopentanoïque :



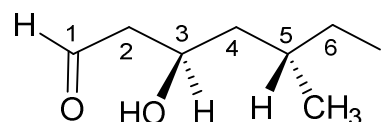
c) (R)-2-Chloro-3-méthylbutane :



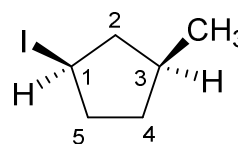
d) (5S,3Z)-5-Fluoro-4-chlorohex-3-én-2-one :



e) (3R,5S)-3-Hydroxy-5-méthylheptanal :



f) (1R,3S)-1-Iodo-3-méthylcyclopentane :



### Corrigé exercice 7 :

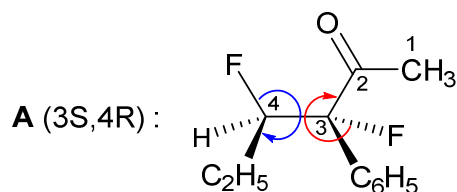
a) Détermination de la configuration absolue (R, S) :

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

- Pour C<sub>3</sub>\* : F > C<sub>4</sub>\* > COCH<sub>3</sub> > C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

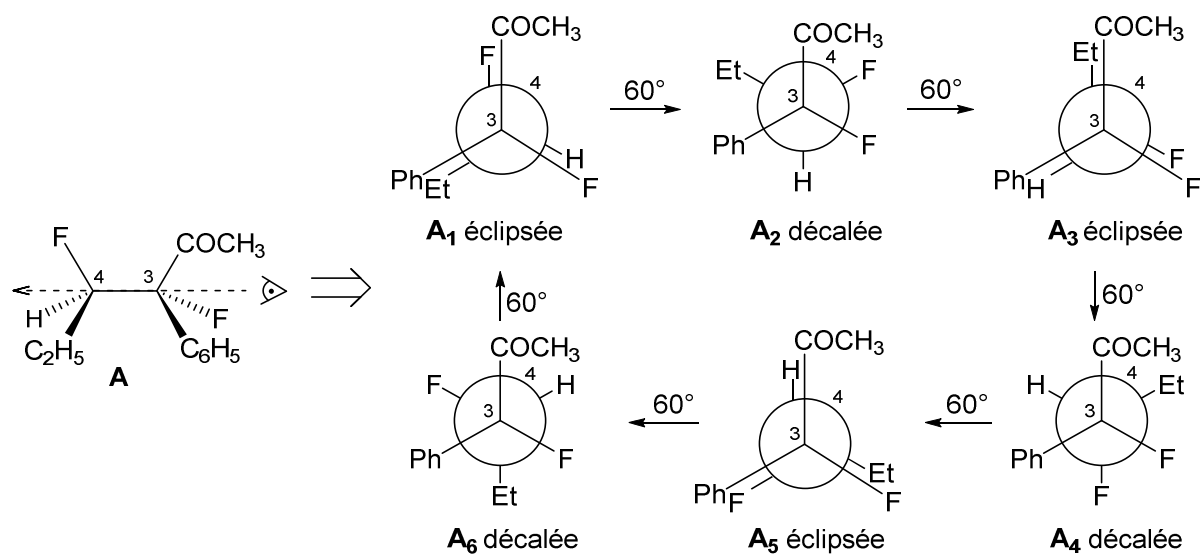
- Pour C<sub>4</sub>\* : F > C<sub>3</sub>\* > C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> > H

Pour le carbone asymétrique 3, le 4ème élément (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) est en avant donc la configuration absolue de ce dernier est l'inverse de ce qu'on trouve après rotation.



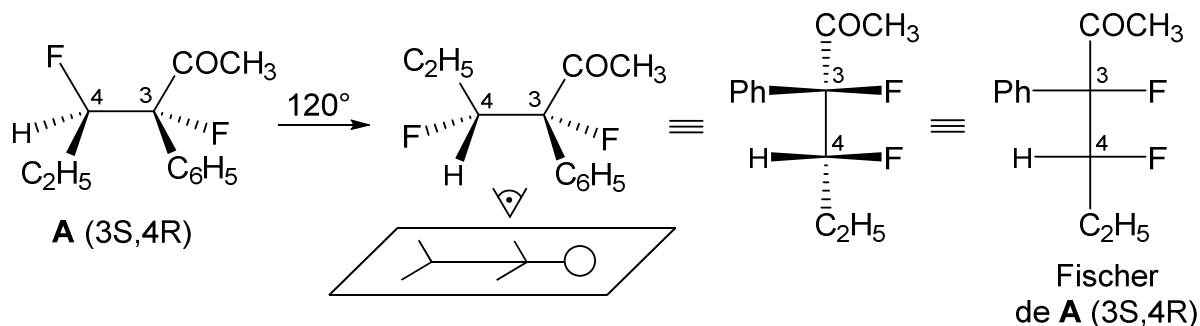
b) Projections de **Newman** du composé **A** :

Pour décrire les différentes conformations du composé **A**, on représente la molécule en Newman suivant l'axe de la liaison **C3-C4**. La rotation d'un angle de  $60^\circ$  permet d'avoir au total six conformations (**A1-A6**), trois éclipsées et trois décalées :



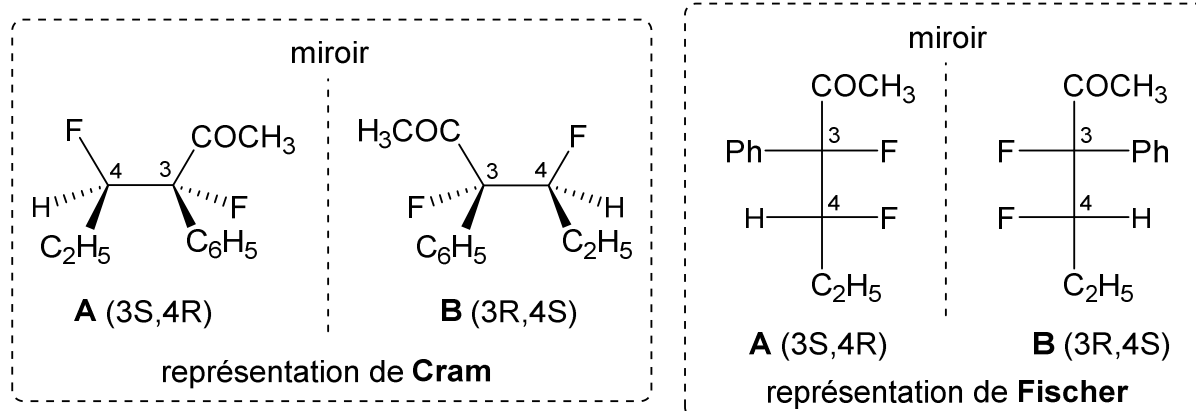
c) Représentation de **Fischer** du composé **A** :

Pour la représentation de Fischer du composé **A** on doit d'abord effectuer une rotation de  $120^\circ$  du centre  $C4^*$  autour de l'axe C3-C4 pour transcrire la chaîne carbonée dans le plan. Ensuite, l'observateur doit regarder dans le sens opposé de la chaîne carbonée de telle sorte que les substituants horizontaux soient vers l'avant et les substituants verticaux de la chaîne carbonée ( $COCH_3$  et  $C_2H_5$ ) 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  $COCH_3$ ).



d) Représentation en projections de **Cram** et **Fischer** de l'**inverse optique** de (A) :

L'inverse optique du composé **A** c'est son énantiomère, c'est-à-dire son image dans un miroir :

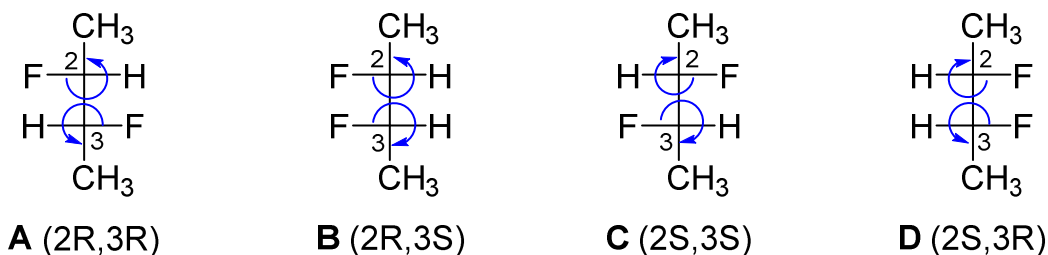


**Travaux dirigés de chimie organique**  
**Filière SVTU-S2**

**Série N° 3**

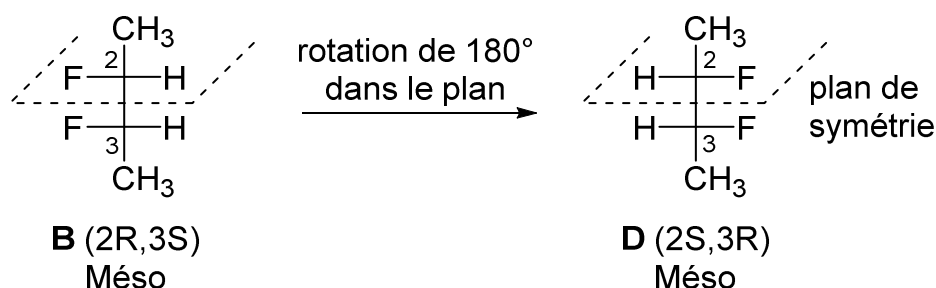
**Corrigé exercice 1 :**

a) Détermination de la configuration absolue :



b) Relation stéréochimique entre les différents isomères :

Les deux molécules **B** (2R,3S) et **D** (2S,3R) sont identiques puisqu'elles possèdent un plan de symétrie. Si on fait une rotation de 180° de la molécule **B** dans le plan de la feuille on tombe sur la molécule **D**. Dans ce cas, on dit que les deux molécules **B** et **D** sont **Méso**.



Les deux molécules **A** et (**B** ou **D**) sont diastéréoisomères.

Les deux molécules **C** et (**B** ou **D**) sont diastéréoisomères.

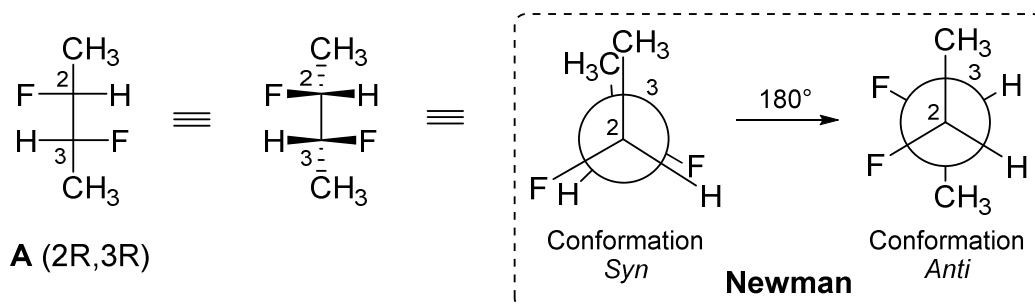
Les deux molécules **A** et **C** sont énantiomères.

c) Détermination des molécules chirales et achirales :

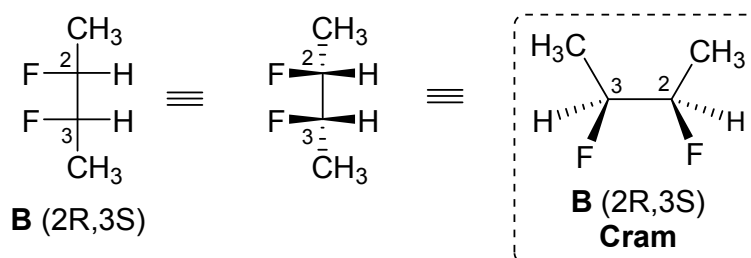
Les molécules chirales sont : **A** et **C** car elles ont 2 carbones asymétriques et ne possèdent ni plan ni centre de symétrie.

Les molécules achirales sont : **B** et **D** car elles possèdent un plan de symétrie.

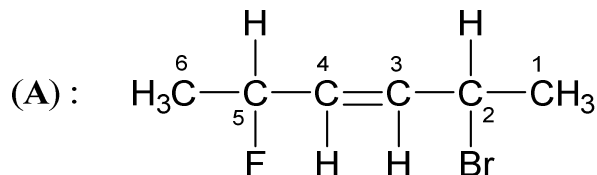
d) Représentation de Newman de la molécule **A** avec les deux groupements CH<sub>3</sub> en Syn et Anti :



La Représentation de **Cram** de la molécule **B** :

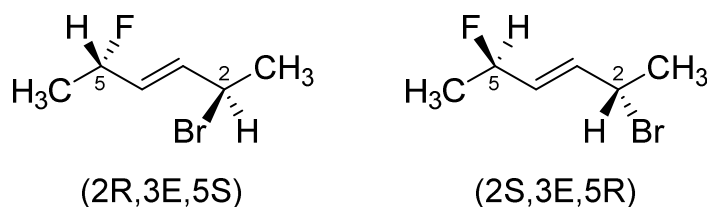


### Corrigé exercice 2 :



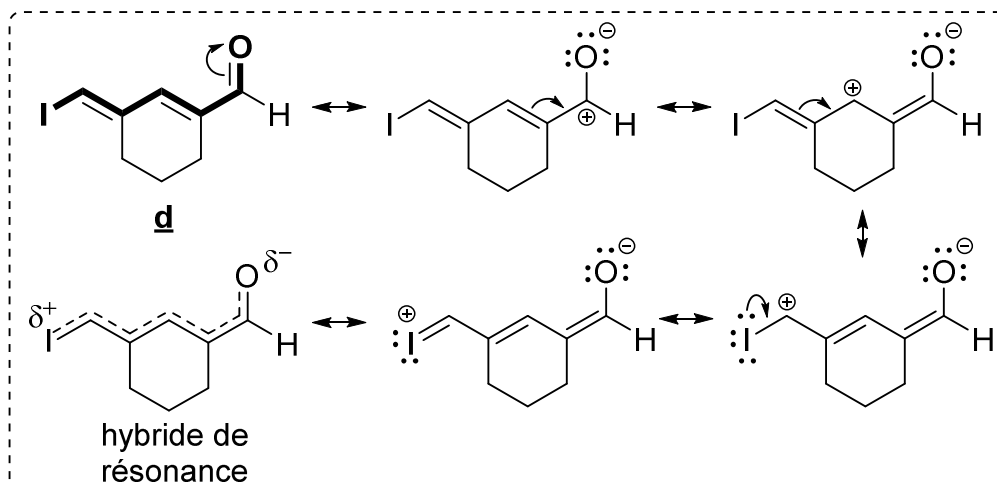
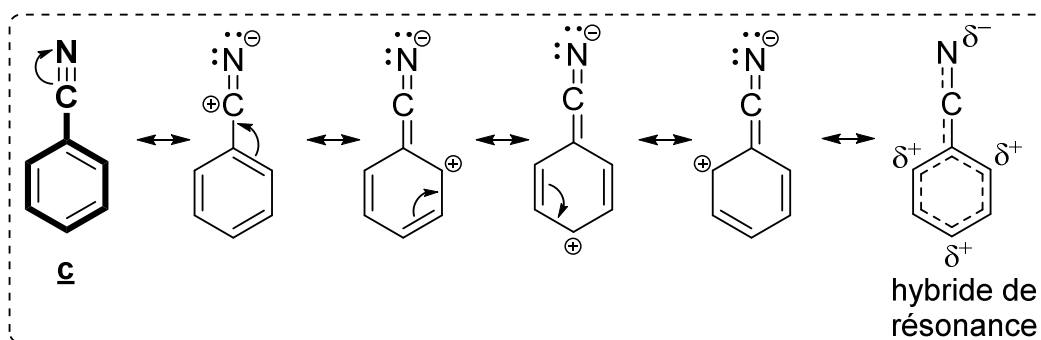
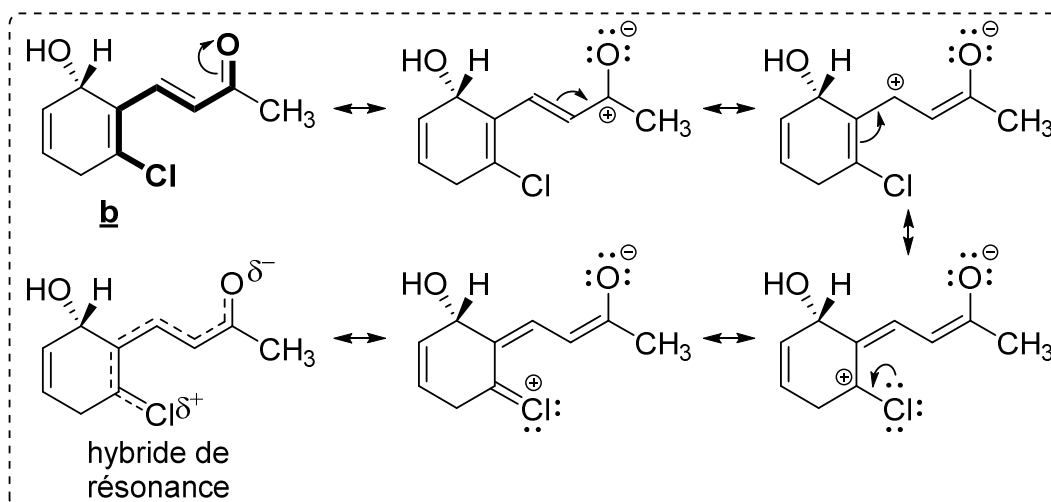
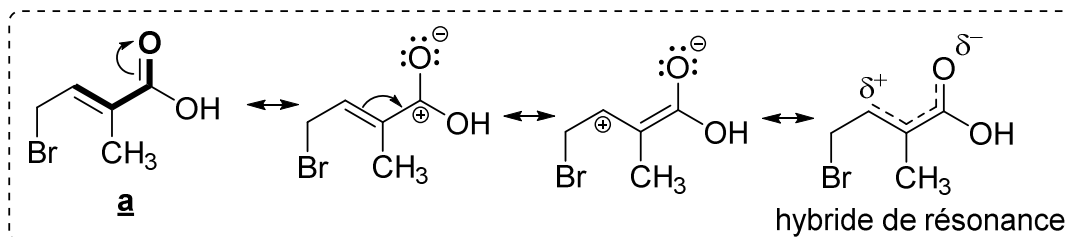
1) Le composé (A) possède deux carbones asymétriques et une double liaison, donc il a  $2^3 = 8$  stéréoisomères : (2R,3E,5R), (2S,3E,5S), (2R,3E,5S), (2S,3E,5R), (2R,3Z,5R), (2S,3Z,5S), (2R,3Z,5S), (2S,3Z,5R).

2) La représentation en perspective de Cram des isomères (2R,3E,5S) et (2S,3E,5R) :

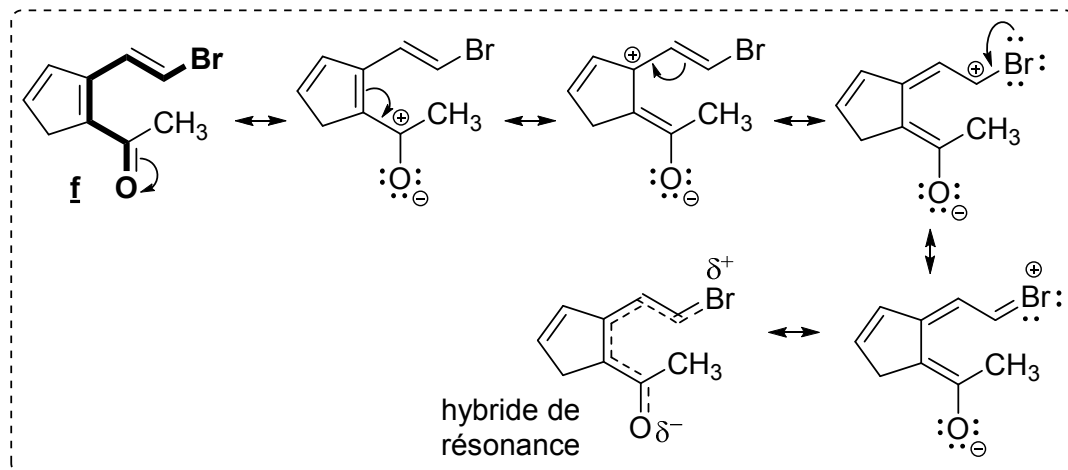
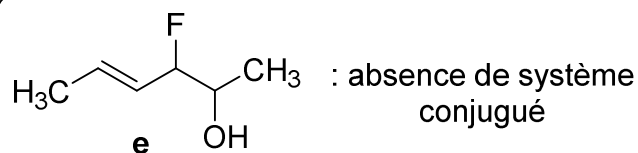


### Corrigé exercice 3 :

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

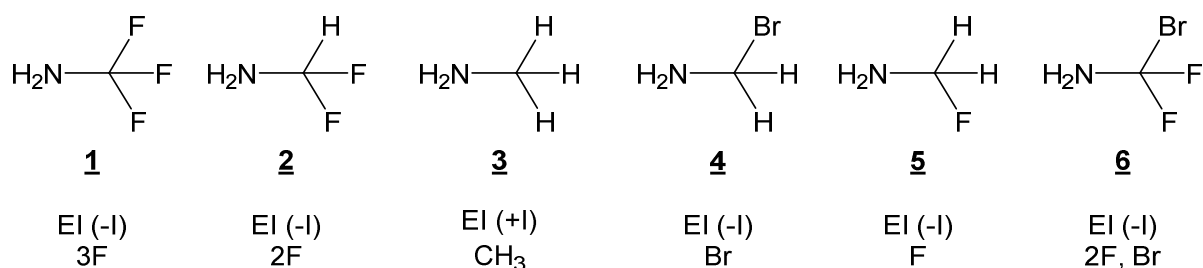






### Corrigé exercice 4 :

1) Classement des amines par ordre croissant de basicité :

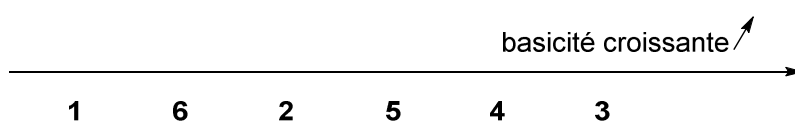


- Les groupements fluor et brome sont des électroattracteurs par effet inductif (EI) attracteur (-I), donc ils diminuent la basicité de l'azote en l'appauvrissant en électrons.

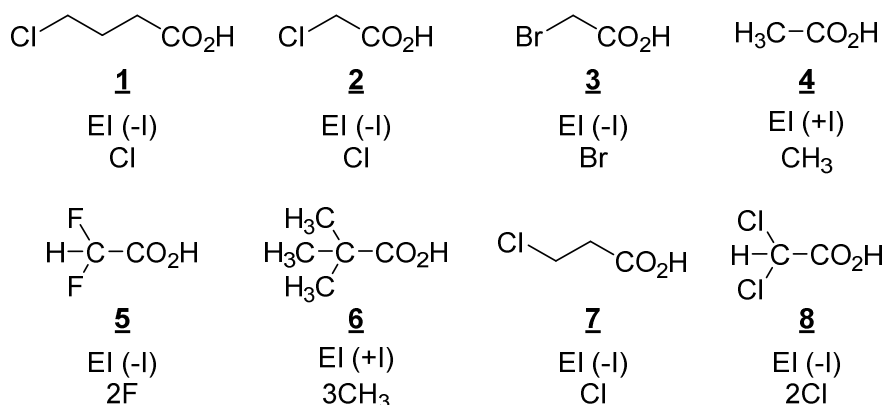
- Lorsque le nombre de groupements attracteurs augmente, l'effet électroattracteur (inductif attracteur) augmente, donc la basicité diminue : basicité (1) < basicité (2) < basicité (5).

- X(F) > X(Br) donc basicité (5) < basicité (4) et basicité (1) < basicité (6).

- La molécule 3 porte le groupement CH<sub>3</sub> qui exerce un effet inductif (EI) donneur (+I), donc c'est l'amine la plus basique.



2) Classement des acides carboxyliques par ordre décroissant de pKa :



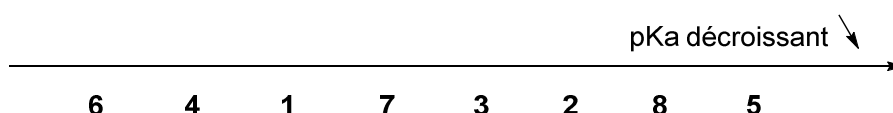
- L'influence du fluor, du brome et du chlore se caractérise par un effet inductif attracteur (-I). Cet effet fragilise la liaison O-H (en augmentant la polarité de la liaison) donc elle devient plus acide.

- X(F) > X(Cl) > X(Br) et pK<sub>a</sub> = -logK<sub>a</sub> donc pK<sub>a</sub>(5) < pK<sub>a</sub>(8) et pK<sub>a</sub>(2) < pK<sub>a</sub>(3).

- Lorsque le nombre de groupements attracteurs augmente, l'effet inductif électroattracteur augmente, donc l'acidité augmente : 8 est plus acide que 2 donc pK<sub>a</sub>(8) < pK<sub>a</sub>(2).

- L'effet inductif diminue avec la distance donc pK<sub>a</sub>(2) < pK<sub>a</sub>(7) < pK<sub>a</sub>(1).

- La molécule 6 porte 3 groupements donneurs CH<sub>3</sub> (+I), c'est la moins acide, son pK<sub>a</sub> est la plus grande. pK<sub>a</sub>(4) < pK<sub>a</sub>(6).



### Corrigé exercice 5 :

Nucléophile	a) NH <sub>3</sub> (doublet libre), b) OH <sup>-</sup> (charge négative), d) CN <sup>-</sup> (charge négative), e) CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> (électrons π), i) C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (électrons π), j) CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup> (charge négative), k) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH (doublet libre).
Electrophile	c) FeBr <sub>3</sub> (acide de Lewis: case vacante), f) AlCl <sub>3</sub> (acide de Lewis: case vacante), g) H <sup>+</sup> (charge positive), h) NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> (charge positive), l) CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> (charge positive : carbocation).

### Corrigé exercice 6 :

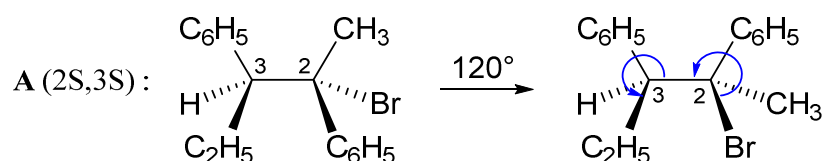
1) Détermination de la configuration absolue (R, S) des carbones asymétriques :

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

- Pour  $C_2^*$  :  $Br > C_6H_5 > C_3^* > CH_3$

- Pour  $C_3^*$  :  $C_2^* > C_6H_5 > C_2H_5 > H$

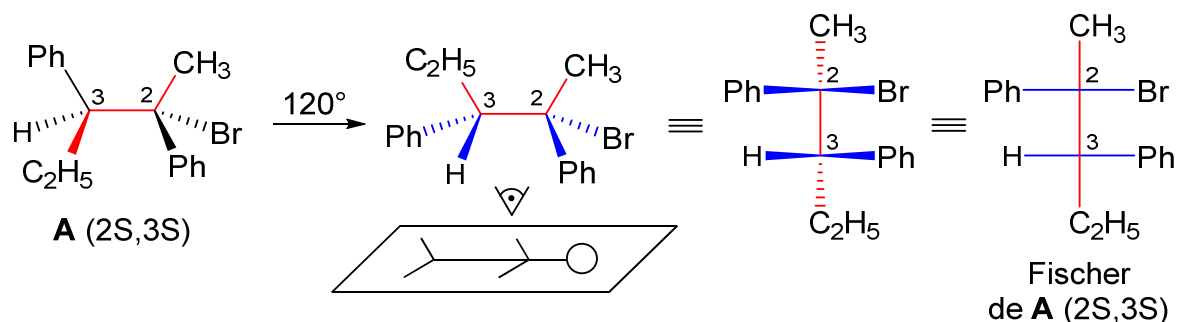
Pour le carbone asymétrique 2, le 4ème élément  $CH_3$  est dans le plan de la feuille. Pour faciliter la détermination de la configuration absolue il est conseillé de le placer en arrière du plan par simple rotation de  $120^\circ$  autour de l'axe  $C_2-C_3$ .



2) La nomenclature systématique complète du composé **A** selon l'IUPAC :

(2S,3S)-2-Bromo-2,3-diphénylpentane

3) Projection de Fischer du composé **A** :

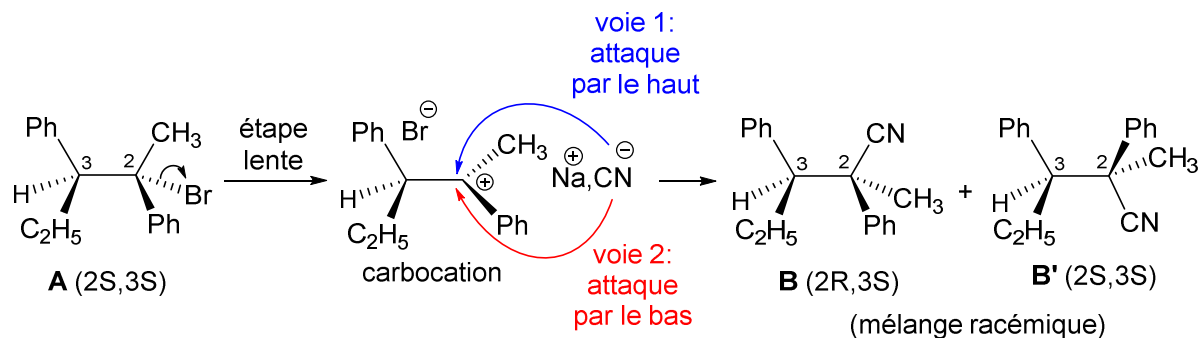


4) a) Le composé **A** est traité avec  $NaCN$  à température ambiante donc il s'agit bien d'une réaction de substitution nucléophile, de type  $SN_1$  parce que :

- Le carbone portant le groupement partant est tertiaire.

- La vitesse de la réaction  $V = K [A]$ , dépend seulement du substrat (passage par un carbocation).

b) Le mécanisme réactionnel et la configuration absolue des produits **B** et **B'** :



c) **B** et **B'** sont des diastéréoisomères.

## Travaux dirigés de chimie organique Filière SVTU-S2

### Série N° 4

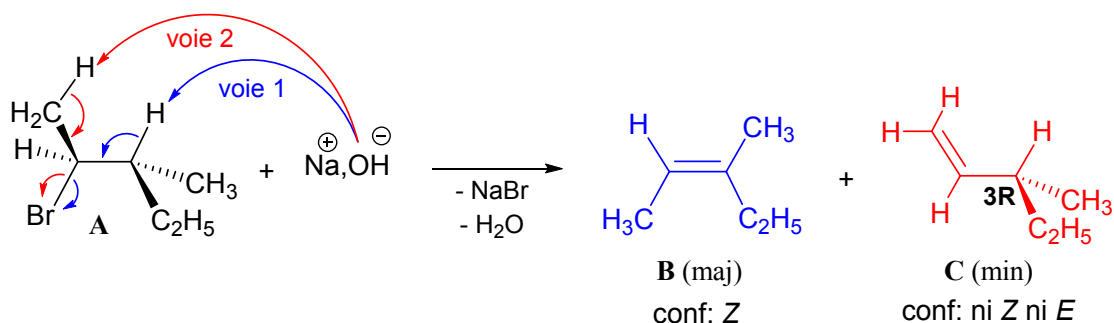
#### Corrigé exercice 1 :

1) Le composé **A** est traité avec de la soude à chaud donc il s'agit d'une réaction d'élimination, de type E<sub>2</sub> car la vitesse de la réaction  $V = K [A] [OH^-]$ , dépend à la fois de la concentration du substrat et de la base (une seule étape).

2) Le mécanisme réactionnel et la configuration des composés **B** et **C** :

La réaction se fait en une seule étape : l'arrachage du proton par la base, la formation de la double liaison, et le départ de l'atome d'halogène (nucléofuge).

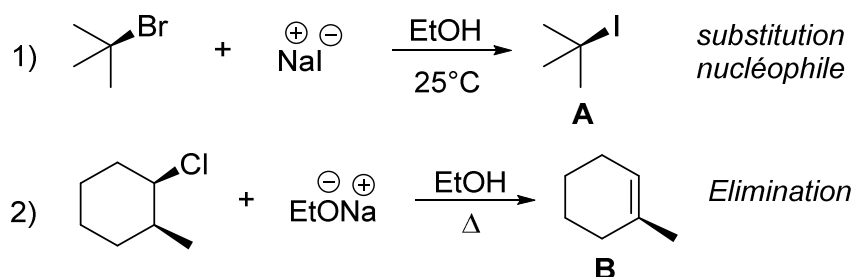
A rappeler que la réaction E<sub>2</sub> ne se fait que lorsque le proton et le groupe partant sont en position antipériplanaire. Obtention d'un seul alcène de configuration Z ou E.

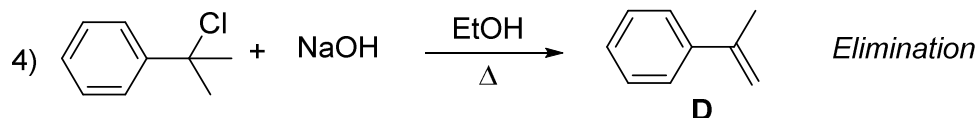
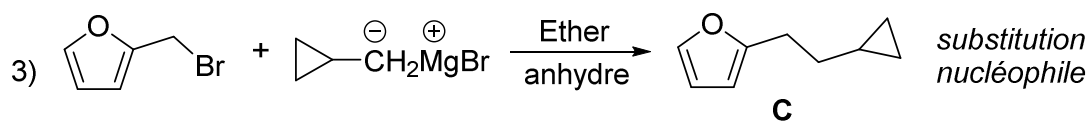


3) La formation majoritaire de **B** est justifiée par **la règle de Zaitsev** : lors d'une réaction d'élimination, le proton part préférentiellement du carbone le moins hydrogéné pour donner l'alcène le plus substitué (**B**).

#### Corrigé exercice 2 :

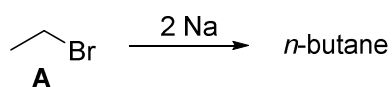
La structure des produits **A**, **B**, **C** et **D** des réactions suivantes :



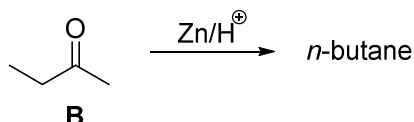


### Corrigé exercice 3 :

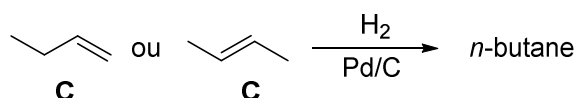
1) Réaction de Würtz :



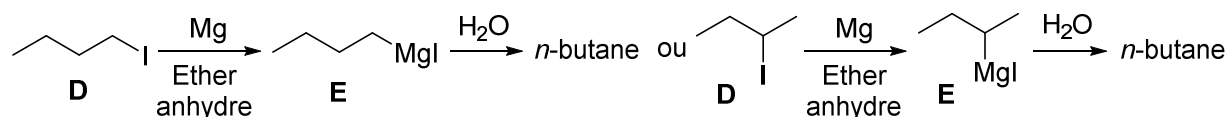
2) Réaction de Clemmensen :



3) Hydrogénation :

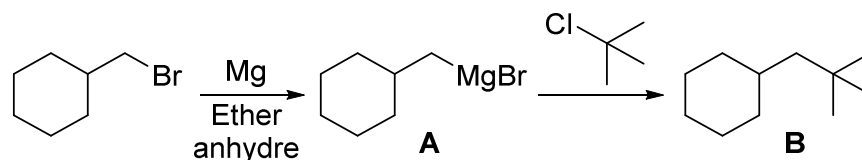


4) Formation d'organomagnésien :

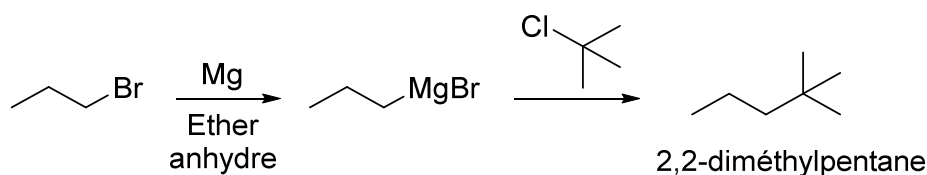


### Corrigé exercice 4 :

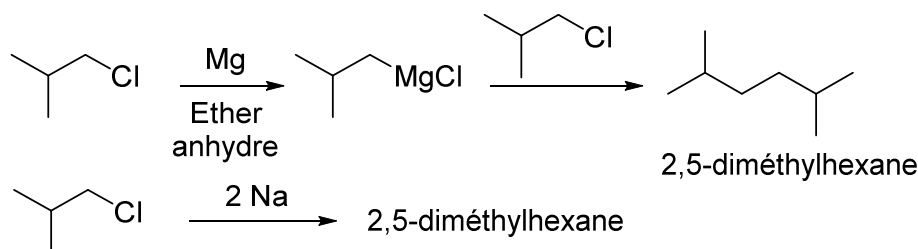
1) Structures des composés **A** et **B** :



2) a) Proposition de synthèse de 2,2-diméthylpentane :



b) Proposition de synthèse de 2,5-diméthylhexane :



### Corrigé exercice 5 :

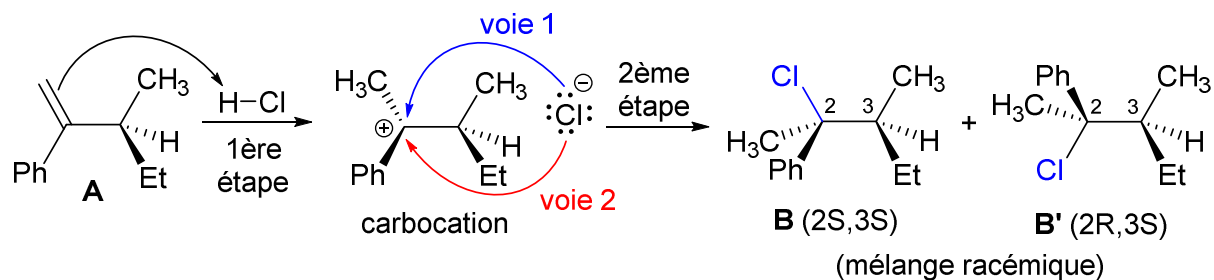
1) C'est une réaction d'**addition électrophile** de H-Cl sur un alcène.

2) Le mécanisme réactionnel ainsi que la configuration absolue des produits obtenus :

1<sup>ère</sup> étape : l'électrophile  $\text{H}^+$  réagit sur les électrons  $\pi$  de la double liaison de manière à former le carbocation (intermédiaire) le plus stable suivant la règle de Markovnikov.

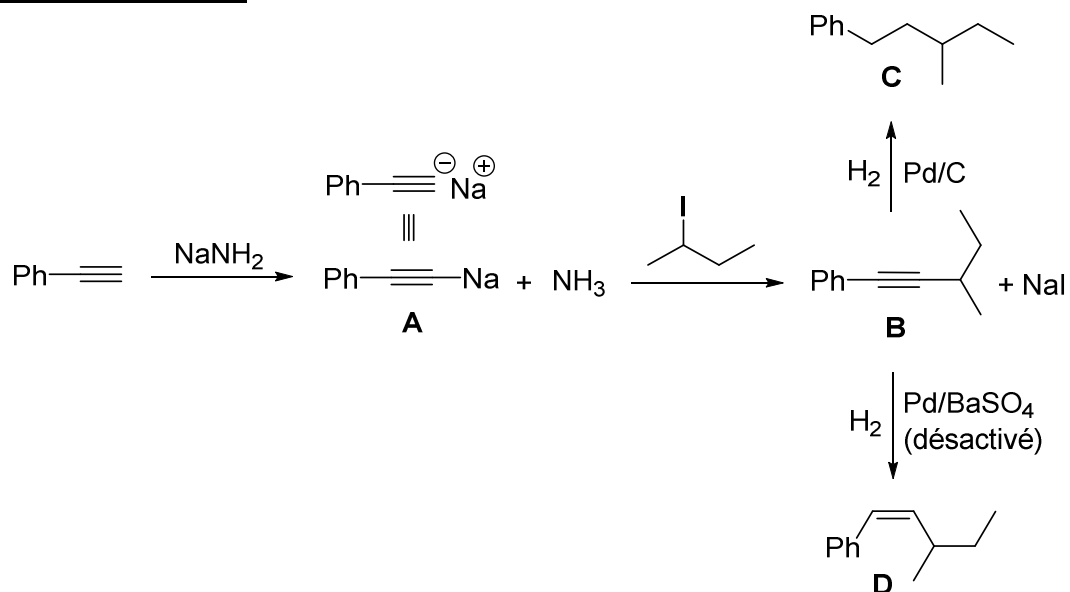
**Règle de Markovnikov** : lors de l'addition électrophile ionique d'un composé  $\text{A}^{\delta+}-\text{B}^{\delta-}$  sur un alcène dissymétrique, B se fixe sur le carbone le plus substitué (le moins hydrogéné).

2<sup>ème</sup> étape : l'ion halogénure vient alors attaquer le carbocation soit par le haut (voie 1), soit par le bas (voie 2) pour finalement former les deux molécules halogénées **B** et **B'** :



3) **B** et **B'** sont des diastéréoisomères

**Corrigé exercice 6 :**



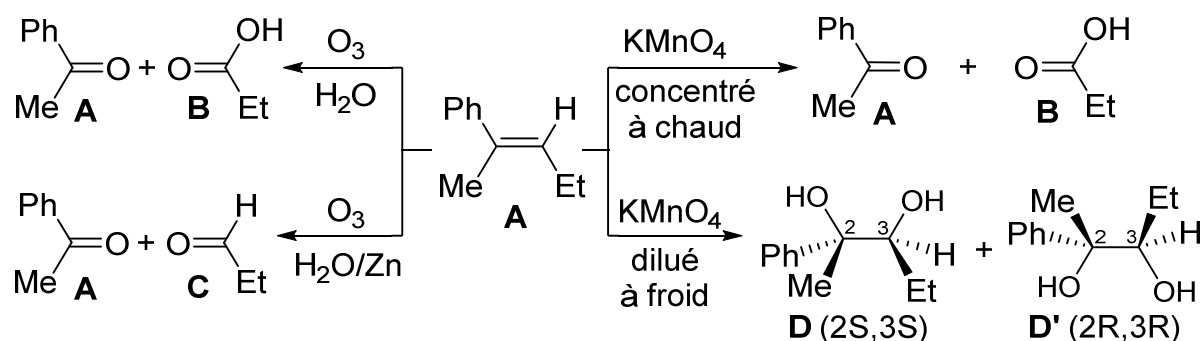
L'hydrogénation du composé **B** est une réaction *syn*-addition c'est la raison pour laquelle le composé **D** de configuration (*Z*) est obtenu exclusivement.

Travaux dirigés de chimie organique  
Filière SVTU-S2

Série N° 5

Corrigé exercice 1 :

1) La réaction de **A** avec  $\text{KMnO}_4$  dilué à froid est une réaction de dihydroxylation (syn addition) qui donne accès à un mélange racémique de deux énantiomères **D** et **D'**. Le zinc joue le rôle d'un réducteur qui permet l'arrêt de l'oxydation au niveau de l'aldéhyde.

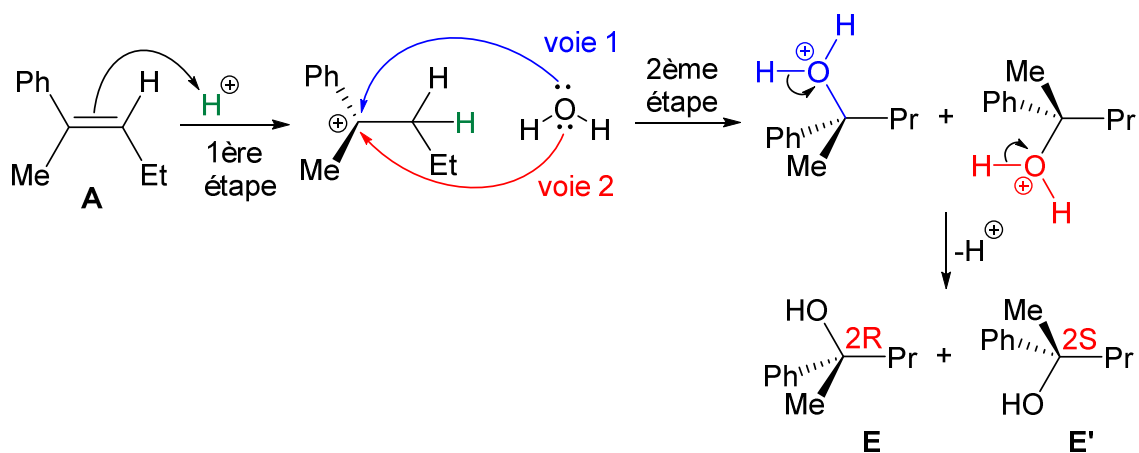


2) L'hydratation de l'alcène **A** avec de l'eau en présence d'une quantité catalytique de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conduit à un mélange racémique.

a) Le mécanisme de l'hydratation :

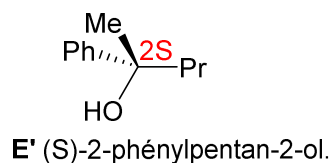
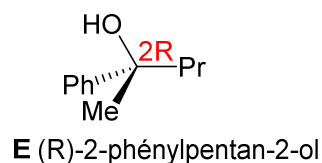
1<sup>ère</sup> étape : l'électrophile  $\text{H}^+$  se fixe sur le carbone le moins substitué, formant ainsi un carbocation sur le carbone le plus substitué, suivant la règle de **Markovnikov**.

2<sup>ème</sup> étape : une molécule d'eau se lie au carbocation soit par le haut (voie 1), soit par le bas (voie 2) pour conduire finalement au mélange racémique de deux alcools **E** et **E'** après déprotonation.

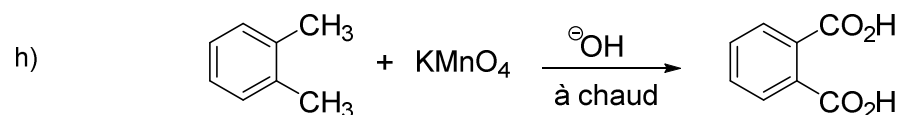
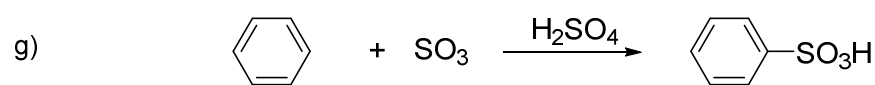
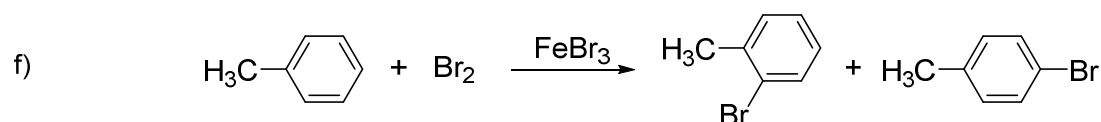
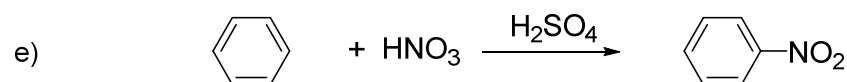
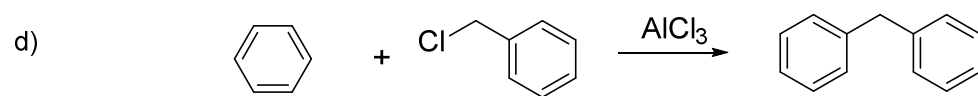
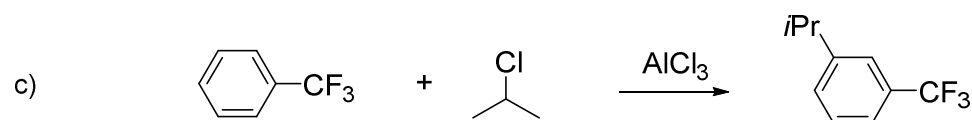
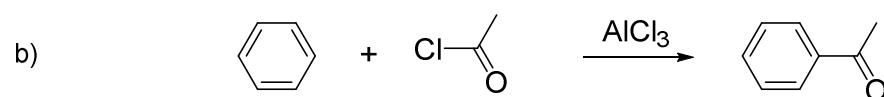
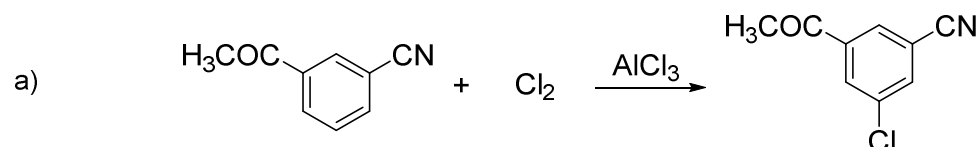




b) La nomenclature systématique complète des produits obtenus :



### Corrigé exercice 2 :



**Corrigé exercice 3 :**

L'identification des composés **A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K** et **L** :

