

TD χ 14 – Outils de la chimie organique

Relier cours et exercices

Capacités et compétences du cours ...

- ▶ Identifier la nature d'une réaction en chimie organique.
- ▶ Identifier, à l'aide d'une banque de réactions ou de données fournies, une situation de régiosélectivité ou de chimiosélectivité.
- ▶ Prévoir les sites potentiellement électrophiles et/ou nucléophiles d'une entité chimique à partir de son schéma de Lewis et éventuellement l'écriture de formules mésomères.
- ▶ Compléter un mécanisme réactionnel fourni avec des flèches courbes.
- ▶ Identifier le rôle de nucléophile ou d'électrophile joué par une entité chimique dans un acte élémentaire.

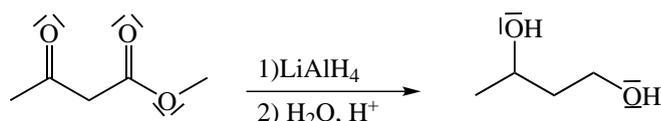
... à appliquer dans ...

- ▶ Exercice n° 1
- ▶ Exercices n° 1, n° 3 et n° 7
- ▶ Exercices n° 3, n° 4 et n° 6
- ▶ Exercices n° 4
- ▶ Exercices n° 4

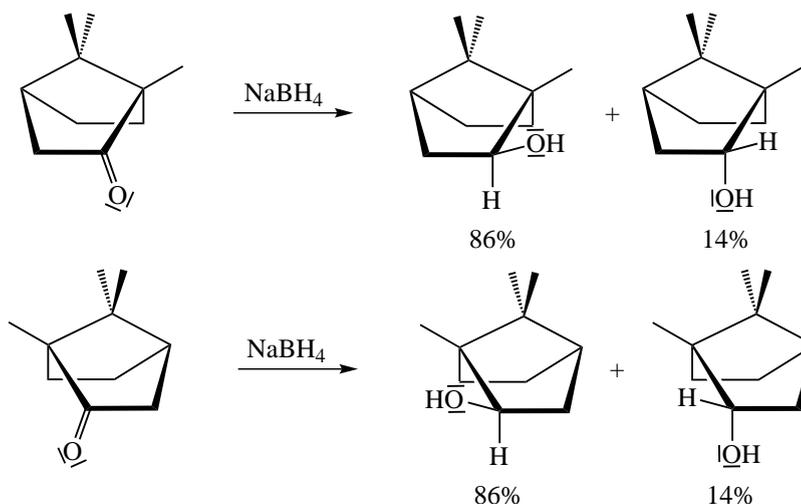
Tester sa connaissance du cours

Exercice n° 1 : « Vrai ou faux ? » ⌚ ★

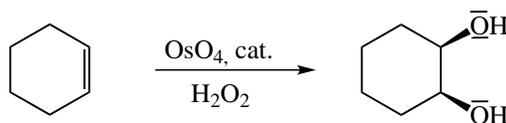
1. La réaction ci-dessous est une addition.



2. La réaction ci-dessous est chimiosélective.
3. La réaction suivante est stéréosélective et stéréospécifique.



4. La réaction suivante est stéréosélective et stéréospécifique.

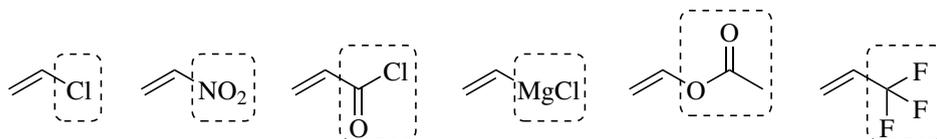


5. Dans un processus réactionnel, deux espèces ayant des énergies proches ont des structures proches.

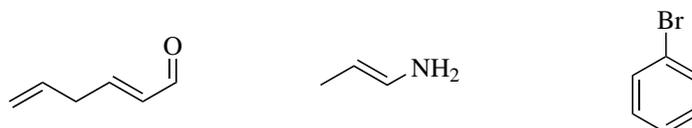
Savoir appliquer son cours

Exercice n° 2 : Effets électroniques ⌚ ★

1. Préciser pour chacun des groupements entourés ci-dessous, la nature de son effet inductif ($\pm I$) et de son effet mésomère ($\pm M$) sur le reste de la molécule. Dans le cas où les deux effets sont antagonistes préciser celui qui l'emporte.

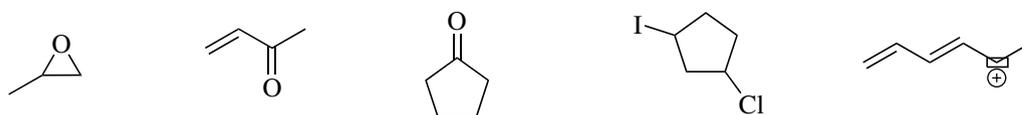


2. Écrire les différentes formes mésomères des composés ci-dessous.

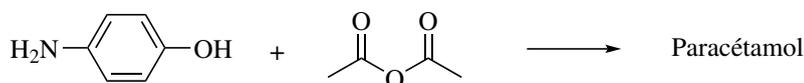


Exercice n° 3 : Nucléophilie - Électrophilie ⌚ ★

1. Identifier sur les molécules représentées ci-dessous, le (ou les) site(s) susceptible(s) de subir l'attaque d'un nucléophile.



2. Le paracétamol est synthétisé au laboratoire à partir d'anhydride éthanoïque et du 4-aminophénol :

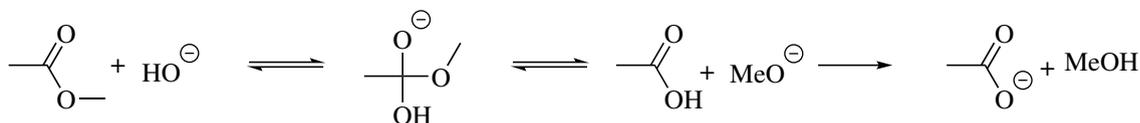


Identifier les sites nucléophiles présents sur le 4-aminophénol et les sites électrophiles présents sur l'anhydride éthanoïque. Prévoir les sites qui vont interagir.

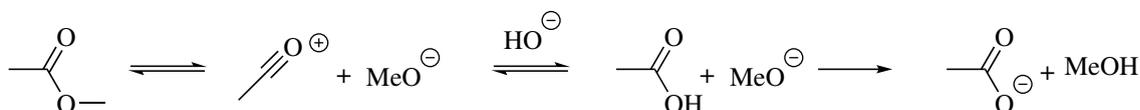
Exercice n° 4 : Quelques mécanismes ⌚ ★

Recopier les mécanismes 1 et 2 représentés ci-dessous. Les compléter en plaçant les doublets non-liants, les lacunes électroniques et les flèches courbes.

— Mécanisme 1 :

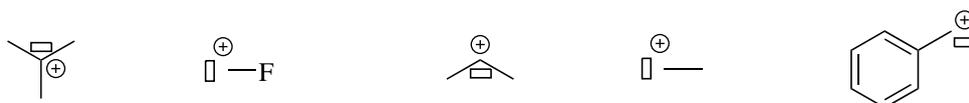


— Mécanisme 2 :



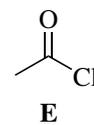
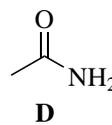
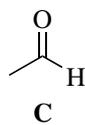
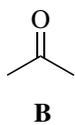
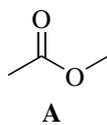
Exercice n° 5 : Stabilité des carbocations ⌚ ★

Comparer la stabilité des carbocations représentés ci-dessous.

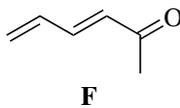


Exercice n° 6 : Électrophilie comparée ⌚ ★

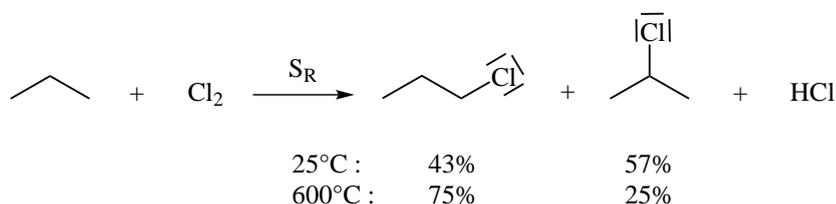
1. Après avoir mis en évidence l'existence d'un site électrophile dans les composés ci-dessous, nommer les groupes fonctionnels et classer les par ordre décroissant d'électrophilie.



2. Identifier les sites électrophiles de la molécule ci-dessous.

**S'entraîner****Exercice n° 7 : Chloration du propane** ⌚ ★★

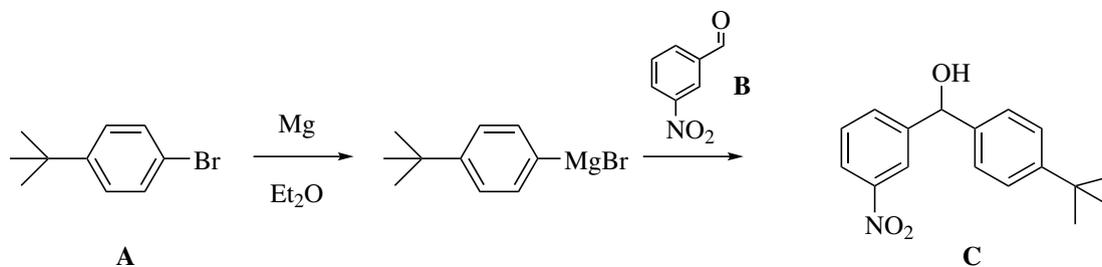
Dans cet exercice, nous nous intéressons à la chloration du propane :



- Combien d'atomes d'hydrogène sont susceptibles de mener au 1-chloropropane ? au 2-chloropropane ?
- La réaction est-elle régiosélective ?
- En déduire le rapport $\frac{k_2}{k_1}$ des réactivités relatives de chaque type d'atomes d'hydrogène pour les deux températures T_1 et T_2 . On précise que la réactivité relative d'un atome correspond à la proportion de produit obtenu lors de sa réaction par le nombre d'atomes potentiellement réactifs. k_1 (respectivement k_2) représente la réactivité de l'hydrogène porté par un carbone primaire (resp. secondaire).
- Conclure.

Exercice n° 8 : Rendement de synthèse ⌚ ★★

Soit la synthèse du composé **C** à partir de 20 mL de **A** à $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, de 1,81 g de **B** ($M(\text{B})=151 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et de 0,500 g de Mg ($M(\text{Mg})=24,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{C})=12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{N})=14,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{O})=16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) :



Sachant qu'on obtient 2,00 g de **C**, déterminer le rendement de la synthèse.

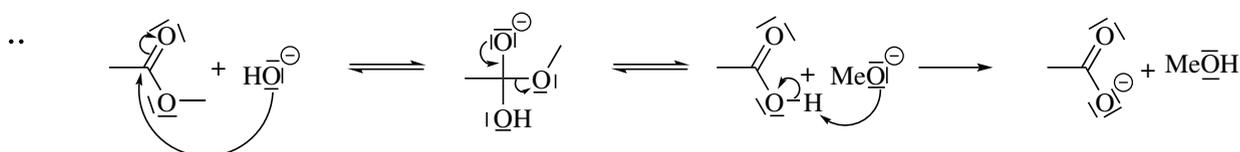
Corrections

😊 | Correction de l'exercice n° 1 « Vrai ou faux » :

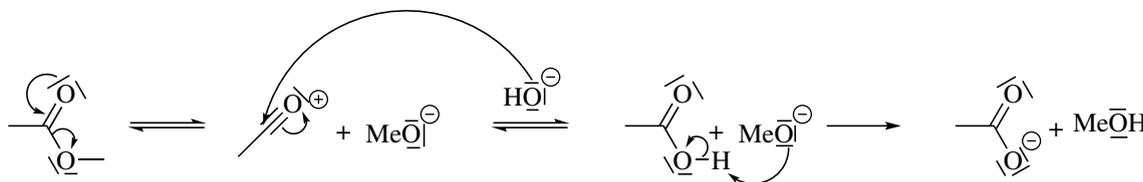
1. Vrai. C'est même une double addition, car les doubles liaisons C=O ont disparu.
2. Faux. Les fonctions cétone et ester ont été indifféremment transformées par LiAlH₄.
3. Vrai. Les proportions changent selon le stéréoisomère du camphre utilisé.
4. Vrai et faux. La réaction est stéréosélective car le composé méso est uniquement obtenu (et pas les diols *trans* énantiomères). En revanche, la question de la stéréospécificité ne se pose pas : l'alcène (*E*) ne peut pas être obtenu compte tenu des tensions de cycle.
5. Faux. Les espèces doivent être *successives* dans le processus réactionnel pour avoir des structures proches.

😊 | Correction de l'exercice n° 4 « Quelques mécanismes » :

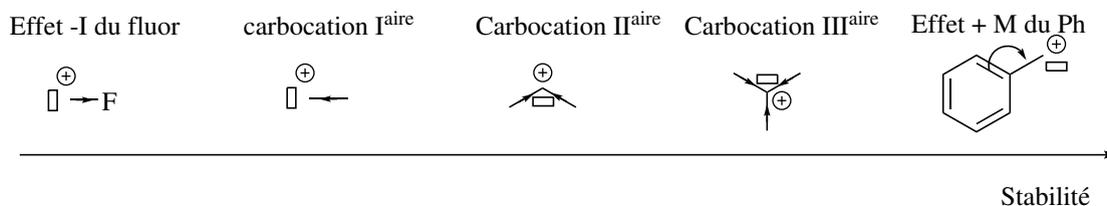
— Mécanisme 1 :



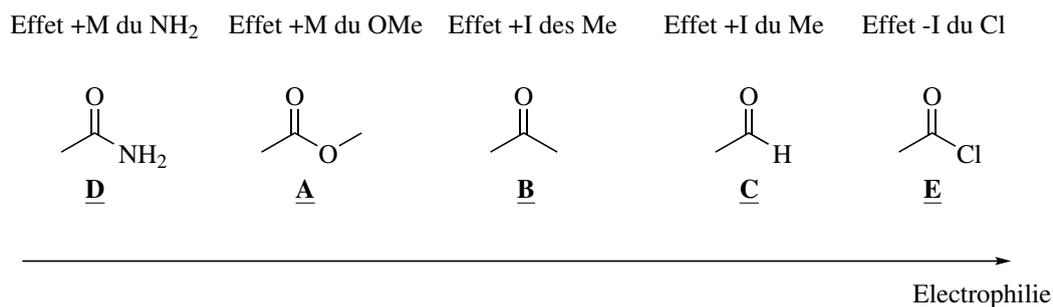
— Mécanisme 2 :



😊 | Correction de l'exercice n° ?? « Stabilité des carbocations » :



😊 | Correction de l'exercice n° 6 « Électrophilie comparée » :





Correction de l'exercice n° 7 « Chloration du propane » :

1. Les hydrogènes portés par les groupes méthyles et susceptibles d'être substitués pour donner le 1-chloropropane sont au nombre de 6. Il n'y a que 2 atomes d'hydrogène (sur le carbone n° 2) qui mènent au 2-chloropropane.
2. Les deux produits sont isomères de position, donc il s'agit bien de régiosélectivité. D'autre part, la réaction n'est pas régiosélective si les produits sont obtenus en proportions statistiques, soit $6/2=3/1$. À 25°C, la réaction est régiosélective ($43/57 = 0,75 \neq 3$). En revanche, elle ne l'est plus à 600°C ($75/25 = 3$).
3. Résumons tout ceci dans un tableau :

Produit	1-chloropropane	2-chloropropane
Proportions à 25°C	43%	57%
Nombre d'hydrogènes y menant	6	2
Proportions par atome H	$\frac{43}{6} = 7,2 \%$	$\frac{57}{2} = 28,5 \%$
Proportions à 600°C	75%	25%
Proportions par atome H	$\frac{75}{6} = 12,5 \%$	$\frac{25}{2} = 12,5 \%$

Ainsi, les rapports de réactivité valent $\left(\frac{k_2}{k_1}\right)_{25^\circ\text{C}} = \frac{28,5}{7,2} \simeq 4$ et $\left(\frac{k_2}{k_1}\right)_{600^\circ\text{C}} = \frac{12,5}{12,5} = 1$.

3. La réactivité d'un atome dépend de la température. En contrôlant celle-ci, nous pouvons adapter (partiellement) les proportions relatives des produits. Néanmoins, à 25°C, la régiosélectivité reste assez médiocre d'un point de vue quantitatif : le rapport de réactivité n'est que de 4 et le rapport des proportions $\frac{43}{57}$ est proche de 1.