

TD 01

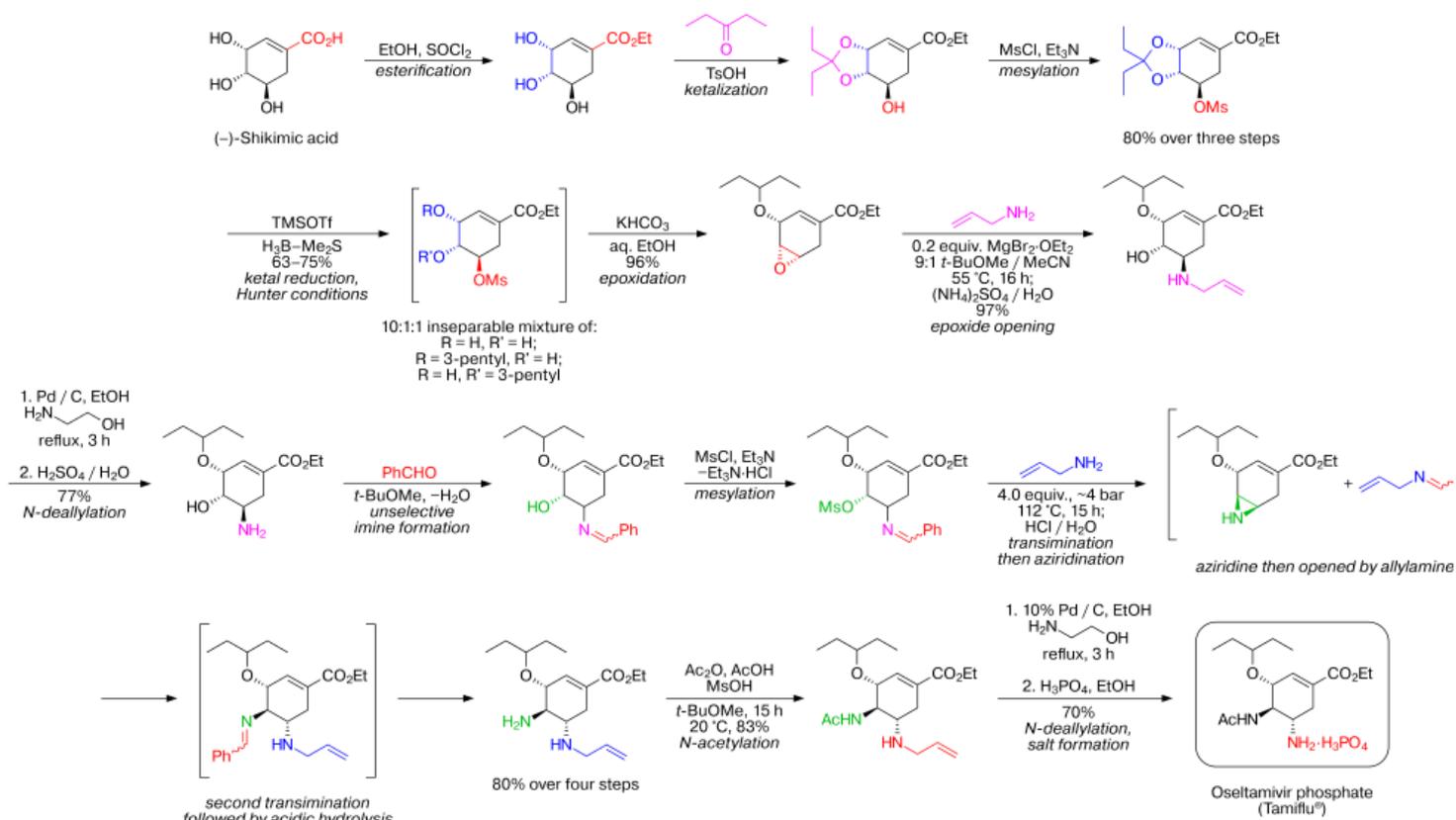
Introduction à la chimie organique

Applications directes du cours

Exercice 1: Rendement de synthèse



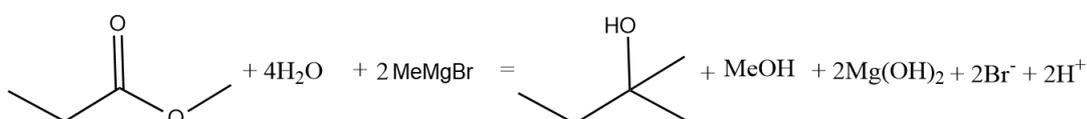
Calculer le rendement de la synthèse ci-dessous (en étant optimiste) :



Exercice 2: Bilans de réaction



- On considère la réaction dont le bilan est donné ci-après. Il y a initialement 2 moles d'ester, 3 moles d'organomagnésien (MeMgBr) et un large excès d'eau. On obtient en fin de réaction 1 mole de Mg(OH)₂. Déterminer les équivalents initiaux, la composition de l'état final ainsi que les taux de conversion en réactif organique et le rendement de la réaction. Aucune justification n'est attendue.



- On considère la réaction dont le bilan est donné ci-après. Il y a initialement 2 moles de propanone, 3 moles d'éthanol. On obtient en fin de réaction 1 mole d'eau. Déterminer les équivalents initiaux, la

composition de l'état final ainsi que les taux de conversion en réactif organique et le rendement de la réaction. Aucune justification n'est attendue.



Exercice 3: Réactivité des fonctions classiques

■□□□

Déterminer la réactivité des fonctions ci-dessous. Présenter les résultats sous la forme d'un tableau.

- Alcool
- Dérivé halogéné
- Amine
- Acide carboxylique
- Cétone, aldéhyde
- Ester
- Amide
- Alcène
- Alcyne

Exercice 4: Comparaison de réactivités

■■□□

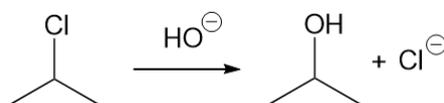
Pour les couples de molécules suivantes, comparer la réactivité indiquée :

- 1) Electrophilie : L'acide éthanoïque et le chlorure d'éthanoyle
- 2) Electrophilie : Le chloroéthane et le 1,1-dichloroéthane
- 3) Nucléophilie : L'ion éthanolate et l'ion éthanoate
- 4) Nucléophilie : L'ion éthanolate et l'ion phénolate
- 5) Nucléofugacité : Le bromoéthane et le chloroéthane
- 6) Nucléofugacité : L'éthanol et l'ion ethyloxonium ($\text{C}_2\text{H}_7\text{O}^+$)

Exercice 5: Substitution par un hydroxyde

■□□□

On considère le bilan suivant :



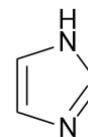
- 1) Nommer les réactifs et les produits.
- 2) Proposer deux mécanismes pour cette réaction.

Pour réfléchir un peu plus

Exercice 6: Site préférentiel d'une réaction acido-basique

■■□□

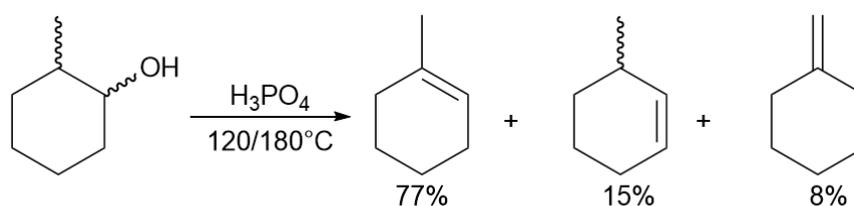
Montrer que l'imidazole possède deux sites basiques et déterminer le plus basique.



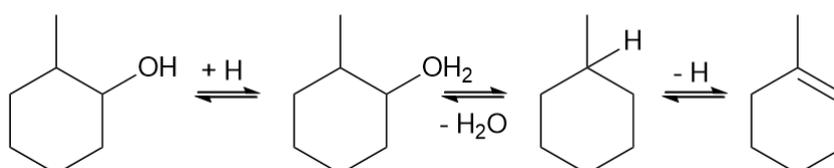
Exercice 7: Deshydratation du 2-méthylcyclohexanol

■■□□

On étudie la réaction de déshydratation du 2-méthylcyclohexanol selon le bilan suivant :



Le mécanisme incomplet aboutissant au produit majoritaire est détaillé ci-dessous :

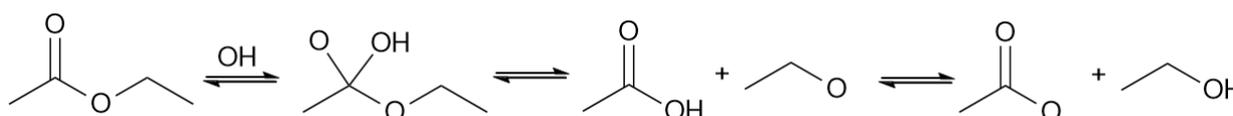


- 1) Compléter le mécanisme de la déshydratation en complétant les formes de Lewis et en ajoutant les flèches réactionnelles.
- 2) Identifier la nature de chaque étape du mécanisme.
- 3) Proposer le mécanisme conduisant à l'intermédiaire obtenu avec une sélectivité de 15%.

Exercice 8: Mécanisme de la saponification

■■□□

On donne ci-dessous le mécanisme incomplet de la saponification de l'acétate d'éthyle. Le compléter en ajoutant les doublets manquants, les charges manquantes, les flèches réactionnelles et en précisant pour chaque étape sa nature (addition, élimination, substitution nucléophile...). Préciser le bilan.



Exercice 9: Stabilité d'un carbocation

■■□□

Le 1-chlorobut-2-ène s'ionise facilement en perdant Cl^- . Le produit issu de cette élimination est nommé carbocation.

- 1) Représenter les deux formes mésomères obtenues après l'élimination du chlore.
- 2) On observe expérimentalement la formation de 3-chlorobut-1-ène. Expliquer.

Exercice 10: Réactivité du propenal

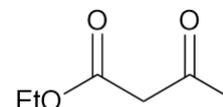
■■■■□

Justifier que le propenal possède deux sites électrophiles distincts. En déduire deux produits possibles issus de l'addition d'un nucléophile Nu^- .

Exercice 11: Obtention d'un énolate

■■■■□

Montrer que la molécule suivante possède deux H acides et classer ces hydrogènes par ordre d'acidité. En déduire cinq produits possibles pour l'addition d'un électrophile. Préciser éventuellement les produits majoritaires.

**Exercice 12: Réaction de Diels-Alder**

■■■■□

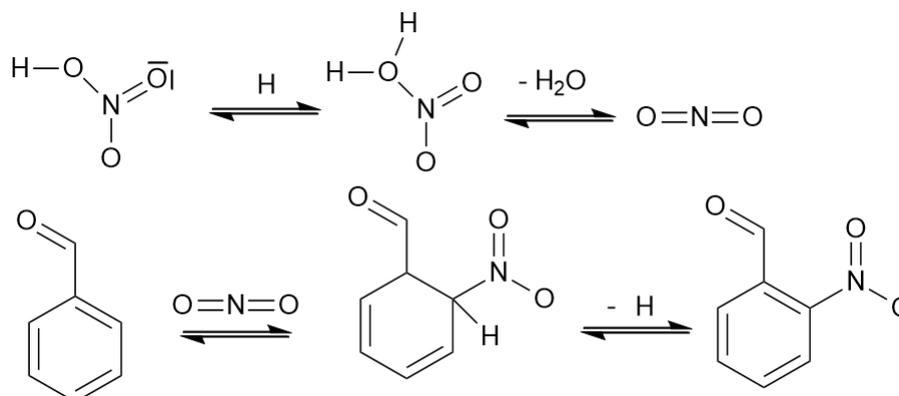
On considère la réaction de Diels-Alder entre le butadiène et l'éthène. Il se forme du cyclohexène.

- 1) Proposer un mécanisme pour cette réaction sachant qu'il n'y a qu'une seule étape.
- 2) Identifier le produit formé par la réaction du cyclopentadiène sur lui-même (en intermoléculaire).

Exercice 13: Nitration du benzaldéhyde

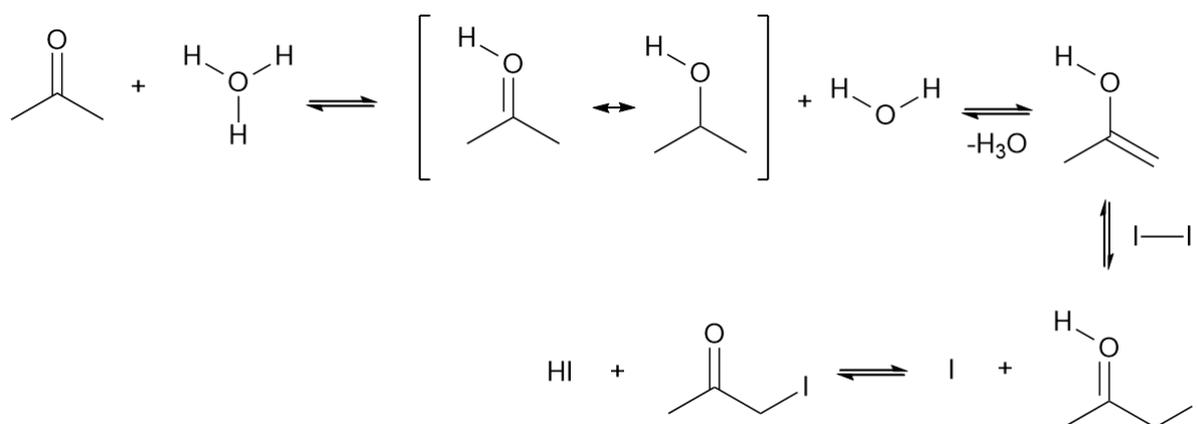
■■■■□

On donne ci-dessous le mécanisme incomplet de la nitration du benzaldéhyde. Le compléter en ajoutant les doublets manquants, les charges manquantes, les flèches réactionnelles et en précisant pour chaque étape sa nature (addition, élimination, substitution nucléophile...). Préciser le bilan.

**Exercice 14: Oxydation de l'acétone**

■■■■□

On donne ci-dessous le mécanisme incomplet de l'oxydation de l'acétone par le diiode. Le compléter en ajoutant les doublets manquants, les charges manquantes, les flèches réactionnelles et en précisant pour chaque étape sa nature (addition, élimination, substitution nucléophile...). Préciser le bilan.

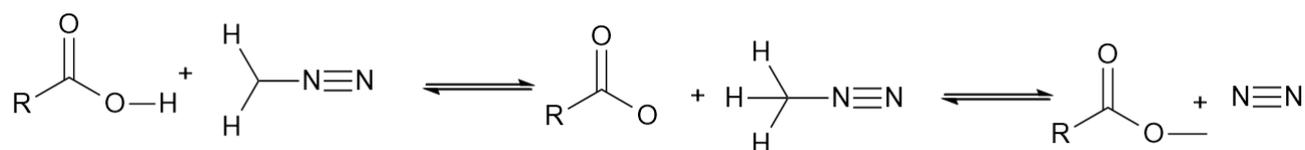


Exercice 15: Formation d'un ester avec le diazométhane

■■■■□

Le diazométhane CH_2N_2 est très utilisé pour former un ester méthylique à partir d'acide carboxylique. Il y a un dégagement gazeux au cours de la réaction.

- Déterminer la réactivité du diazométhane en étudiant ses formes mésomères.
- Compléter le mécanisme proposé ci-dessous.

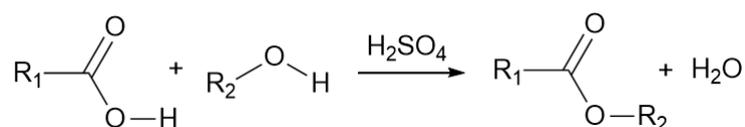


- Les rendements obtenus sont très bons. Justifier.

Exercice 16: Mécanisme de l'estérification

■■■■□

Proposer un mécanisme pour l'estérification dont le bilan est donné ci après :



On précise que le mécanisme est en cinq étapes avec dans l'ordre une étape acido-basique, une addition, une étape acido-basique, une élimination et une étape acido-basique.

Exercice 17: Formation d'un diol géminé

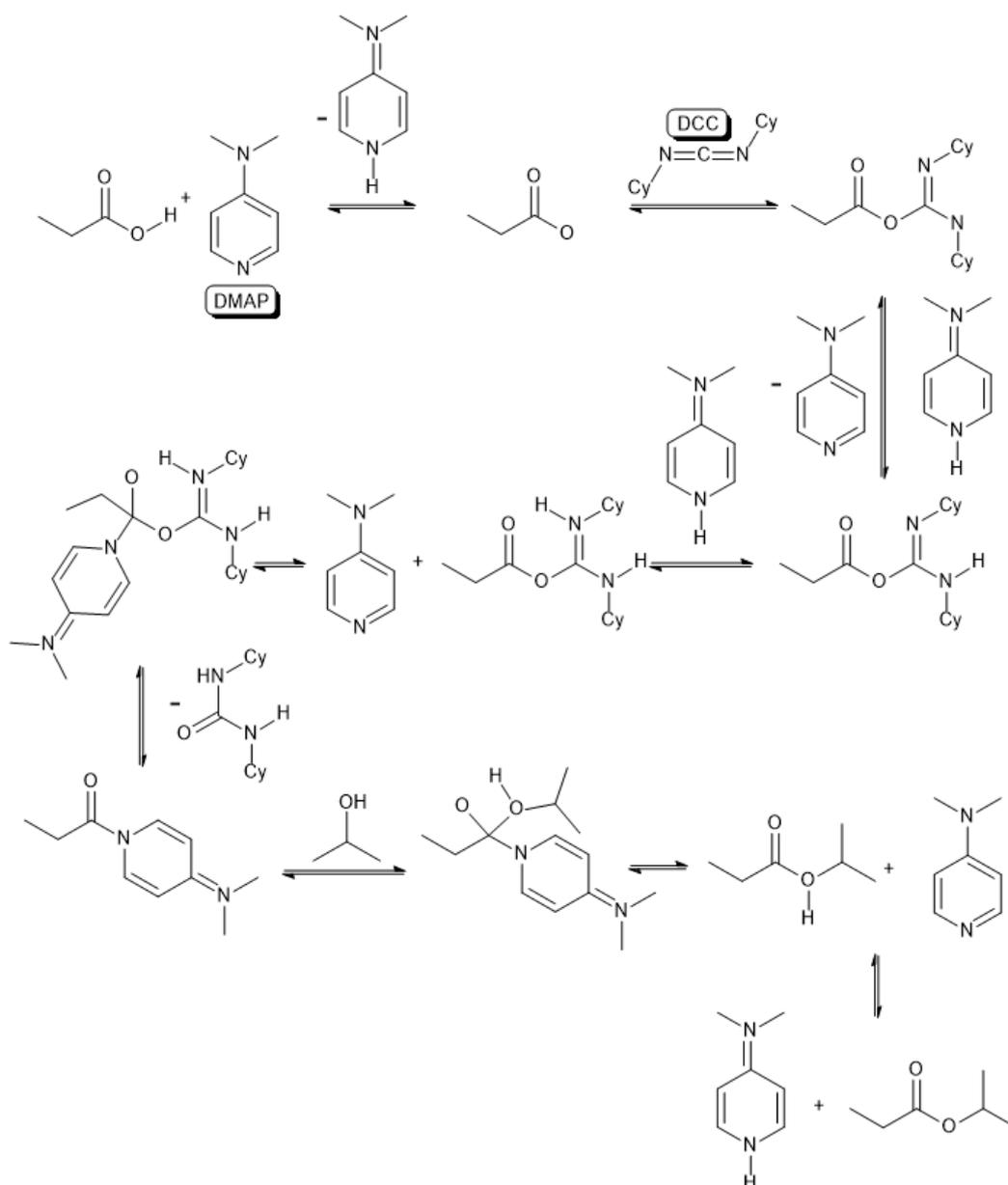
■■■■■

Ecrire le mécanisme d'addition de l'eau sur l'éthanal en milieu acide pour obtenir l'éthan-1,1-diol. Le mécanisme doit permettre de comprendre l'intérêt du milieu acide.

Exercice 18: Estérification de Steglich

■■■■■

On étudie l'estérification de Steglich associée au mécanisme réactionnel incomplet ci-dessous (Cy correspond à une ramification cyclohexyle).



- 1) Compléter le mécanisme avec les symboles de Lewis manquants.
- 2) En déduire le bilan de l'estérification.
- 3) Identifier le rôle de chacun des réactifs intervenant dans le mécanisme.