

TD 01

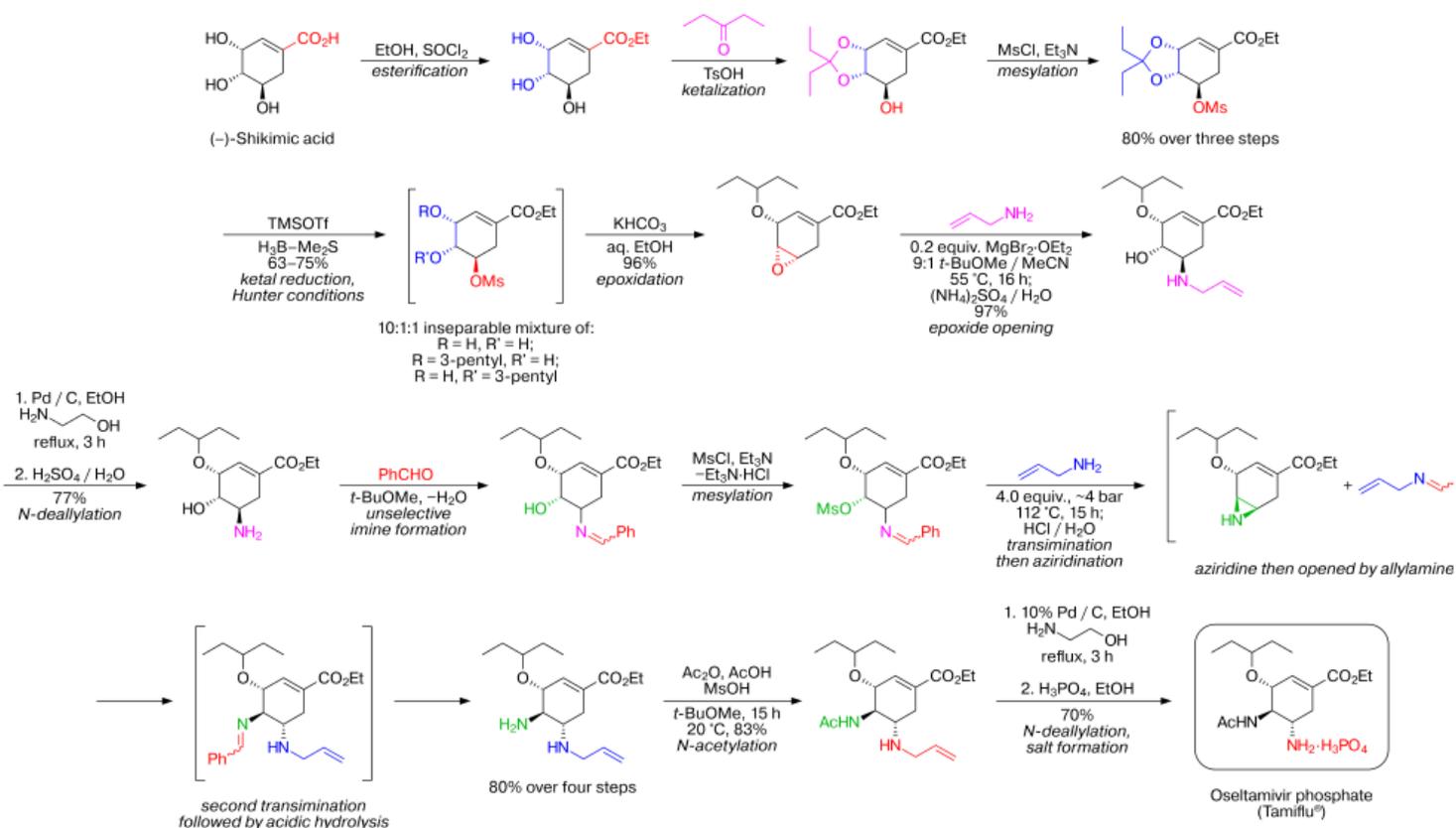
Introduction à la chimie organique

Applications directes du cours

Exercice 1: Rendement de synthèse



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



On relève les informations contenues sur la séquence réactionnelle :

Etape	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Rendement		80%		75%	96%	97%	77%			80%		83%	70%

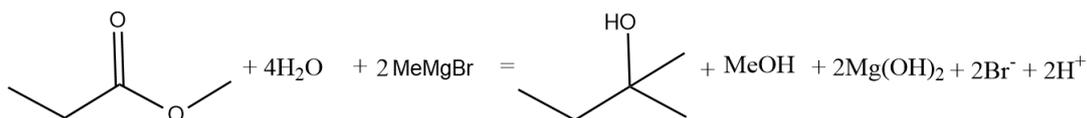
On peut donc calculer le rendement par produit des rendements précédents :

$$\rho = 0,8 \times 0,75 \times 0,96 \times 0,97 \times 0,77 \times 0,8 \times 0,83 \times 0,7 = 0,20$$

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 peut proposer le tableau d'avancement :

	Ester	+ 4 H ₂ O	+ 2 MeMgBr	=	Alcool	+ MeOH	+ Mg(OH) ₂	+ 2 Br ⁻	+ 2 H ⁺
EI (mol)	2		3		0	0	0	0	0
EF (mol)	1	Excès	1		1	1	2	2	2

On a pu déterminer pour compléter le tableau d'avancement :

$$\xi_f = n_{f, \text{Mg(OH)}_2} = 1 \text{ mol}$$

On peut donc calculer les taux de conversion :

$$\tau_{\text{Ester}} = \frac{n_{i, \text{ester}} - n_{f, \text{ester}}}{n_{i, \text{ester}}} = \frac{2 - 1}{2} = 0,5$$

$$\tau_{\text{OMg}} = \frac{n_{i, \text{OMg}} - n_{f, \text{OMg}}}{n_{i, \text{OMg}}} = \frac{3 - 1}{3} = 0,67$$

On peut également calculer le rendement :

$$r = \frac{\xi_f}{\xi_{\text{max}}} = \frac{1}{1,5} = 0,67$$

On retrouve bien :

$$r = \tau_{\text{lim}}$$

- 2) 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.



On peut proposer le tableau d'avancement :

	Acetone	+ 2 EtOH	=	Acetal	+ H ₂ O
EI (mol)	2	3		0	0
EF (mol)	1	1		1	1

On a pu déterminer pour compléter le tableau d'avancement :

$$\xi_f = n_{f, \text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ mol}$$

On peut donc calculer les taux de conversion :

$$\tau_{\text{Acetone}} = \frac{n_{i, \text{Acetone}} - n_{f, \text{Acetone}}}{n_{i, \text{Acetone}}} = \frac{2 - 1}{2} = 0,5$$

$$\tau_{EtOH} = \frac{n_{i,EtOH} - n_{f,EtOH}}{n_{i,EtOH}} = \frac{3 - 1}{3} = 0,67$$

On peut également calculer le rendement :

$$r = \frac{\xi_f}{\xi_{max}} = \frac{1}{1,5} = 0,67$$

On retrouve bien :

$$r = \tau_{lim}$$

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

Fonction	Nucléophile	Electrophile	Acide	Base	Electrofuge	Nucléofuge (Groupe parti)
Alcool	OH nucléophile	C électrophile	$R\bar{O}^{\ominus}$	$R\bar{O}^{\oplus}H_2$	Non	Très mauvais (HO^-)
Dérivé Halogéné	Non	C électrophile	Non	Non	Non	Très bon (\bar{X}^{\ominus})
Amine	N nucléophile	C électrophile	Très peu	Oui	Non	Bof ($RR'N^{\ominus}$)
Acide carboxylique	Très peu nucléophile	C électrophile	$CO\bar{O}^{\ominus}$	$CO_2H_2^{\oplus}$	Non	Très mauvais (HO^-)
Cétone, aldéhyde	Non	C électrophile	Non	$R(\bar{O}H^{\oplus})R'$	Non	Non
Ester	Non	C électrophile	Non	$R(\bar{O}H^{\oplus})OR'$	Non	Oui (RO^-)
Amide	Peu nucléophile	C électrophile	$R(\bar{O}H^{\oplus})NR'R''$	Non	Non	Oui ($RR'N^{\ominus}$)
Alcène	Oui	Non	Oui	Non	Non	Non
Alcyne	Oui	Non	Oui	Oui	Non	Non

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

Dans l'acide éthanoïque, le carbone est appauvri par deux oxygènes selon des effets -I. Il y a un oxygène qui exerce un effet +M. En revanche, dans le chlorure d'éthanoyle, il y a un effet -I de l'oxygène, un effet -I du chlore mais pas d'effet +M. Le carbone est donc plus appauvri dans le chlorure d'éthanoyle que dans l'acide éthanoïque. C'est donc le 1er qui est le plus électrophile.

- 2) Electrophilie : Le chloroéthane et le dichloroéthane

La présence de deux chlore double l'effet inductif attracteur sur le carbone qui est alors plus électrophile. Le dichloroéthane est plus électrophile que le chloroéthane.

- 3) Nucléophilie : L'ion éthanolate et l'ion éthanoate

A cause de la mésomérie, la charge - est répartie sur deux oxygènes pour l'anion éthanoate. Ce n'est pas le cas pour l'anion éthanolate. Ainsi ce dernier est plus nucléophile.

- 4) Nucléophilie : L'ion éthanolate et l'ion phénolate

A cause de la mésomérie, la charge $-$ est répartie sur cycle aromatique dans l'ion phénolate. Ce n'est pas le cas pour l'anion ethanolate. Ainsi ce dernier est plus nucléophile.

5) Nucléofugacité : Le bromoéthane et le chloroéthane

La nucléofugacité se caractérise par la possibilité d'avoir un nucléofuge stable. Ici on compare Cl^- avec Br^- . L'ion bromure est plus gros donc la charge est répartie sur une plus grande surface donc il est plus stable. Le bromoéthane possède un meilleur nucléofuge.

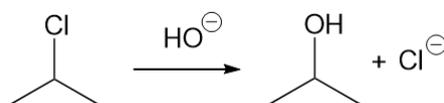
6) Nucléofugacité : L'éthanol et l'ion ethyloxonium ($\text{C}_2\text{H}_7\text{O}^+$)

Même raisonnement que précédemment. Il est plus facile de former H_2O non chargé que OH^- . Ainsi l'éthanol possède un moins bon nucléofuge que l'ion éthyloxonium.

Exercice 5: Substitution par un hydroxyde



On considère le bilan suivant :

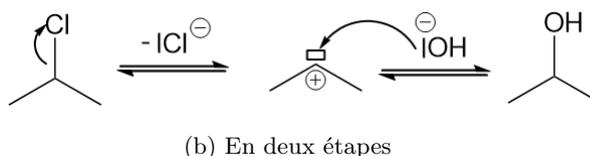
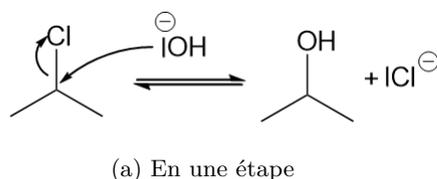


1) Nommer les réactifs et les produits.

Les réactifs sont le 2-chloropropane et l'ion hydroxide. Les produits sont le propan-2-ol et l'ion chlorure.

2) Proposer deux mécanismes pour cette réaction.

On peut proposer deux mécanismes en une ou deux étapes :

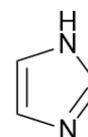


Pour réfléchir un peu plus

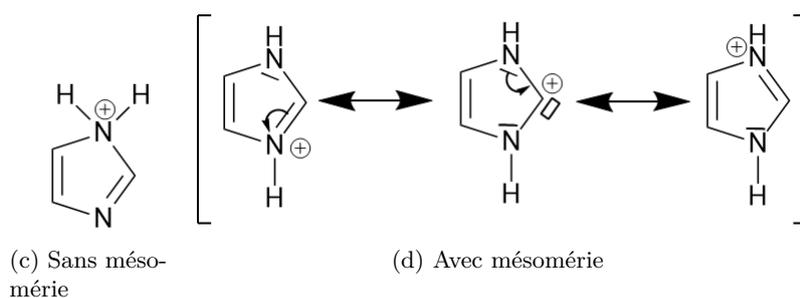
Exercice 6: Site préférentiel d'une réaction acido-basique



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



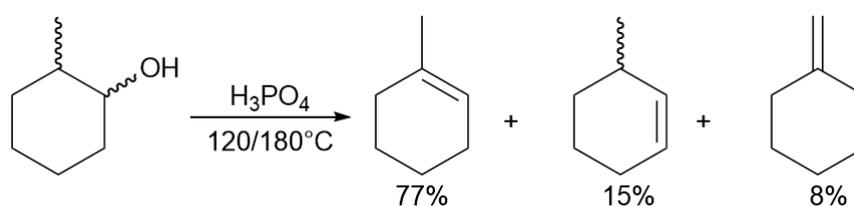
Il y a un site qui est stabilisé par mésomérie et pas l'autre. Il est donc plus basique :



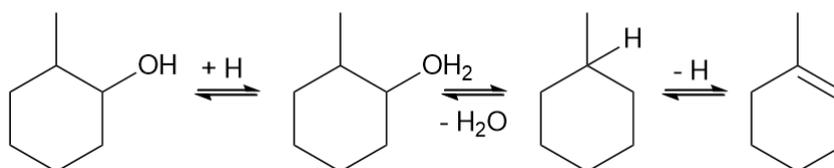
Exercice 7: Deshydratation du 2-méthylcyclohexanol



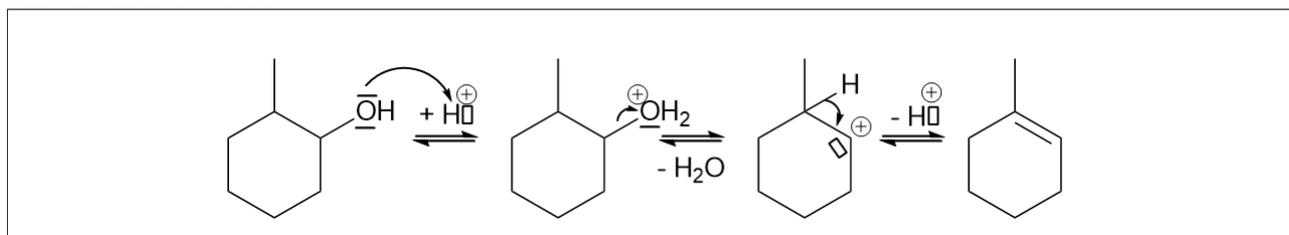
On étudie la réaction de déshydratation du 2-méthylcyclohexanol selon le bilan suivant :



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



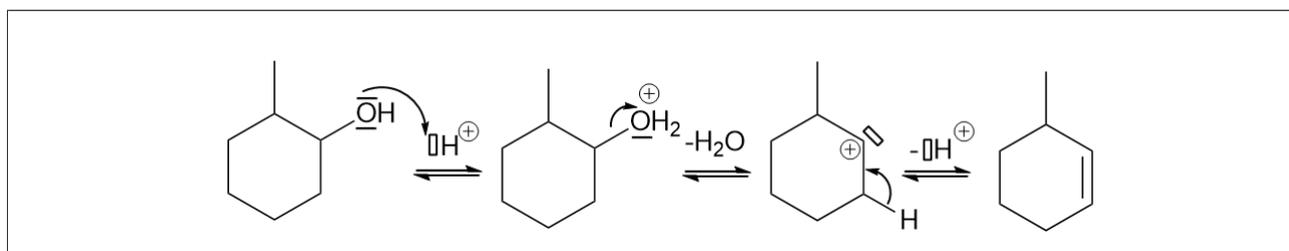
- 1) Compléter le mécanisme de la déshydratation en complétant les formes de Lewis et en ajoutant les flèches réactionnelles.



- 2) Identifier la nature de chaque étape du mécanisme.

Les étapes sont dans l'ordre : Acide base, élimination, acide base.

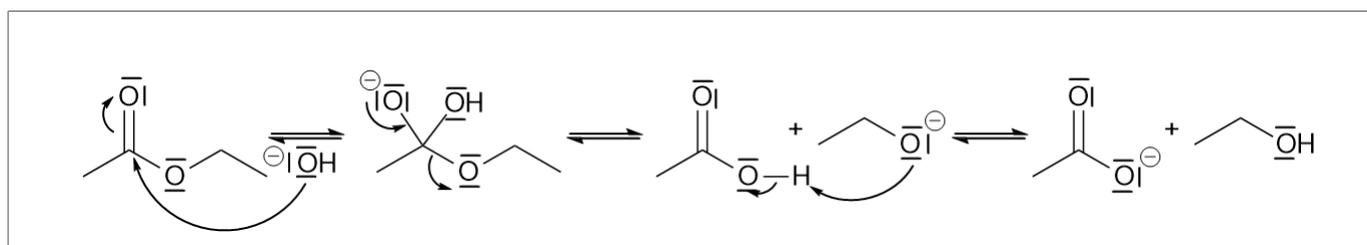
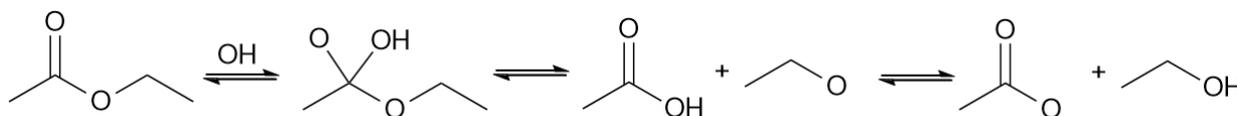
- 3) Proposer le mécanisme conduisant à l'intermédiaire obtenu avec une sélectivité de 15%.



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.

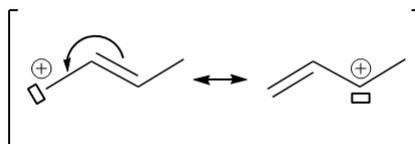
**Exercice 9: Stabilité d'un carbocation**

■■□□

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

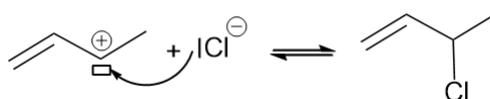
- 1) Représenter les deux formes mésomères obtenues après l'élimination du chlore.

On peut proposer :



- 2) On observe expérimentalement la formation de 3-chlorobut-1-ène. Expliquer.

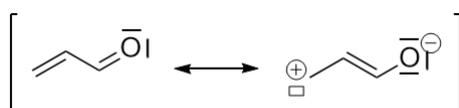
Il peut y avoir une addition de l'ion chlorure précédemment formé sur la 2e forme mésomère. On aura alors le mécanisme :

**Exercice 10: Réactivité du propenal**

■■■□

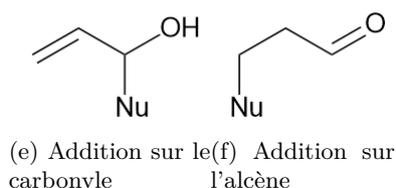
Justifier que le propenal possède deux sites électrophiles distincts. En déduire deux produits possibles issus de l'addition d'un nucléophile Nu^- .

Le carbone de la fonction aldehyde est électrophile par effets mésomère et inductifs attracteurs de l'oxygène adjacent. On représente les formes mésomères associées au propenal :



On constate bien deux sites électrophiles à travers les deux carbocations formés dans les formes

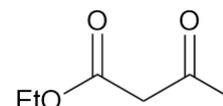
mésomères. On peut donc obtenir les deux produits :



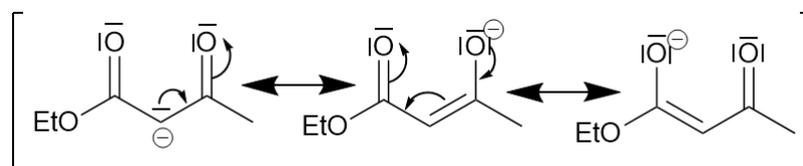
Exercice 11: Obtention d'un énolate



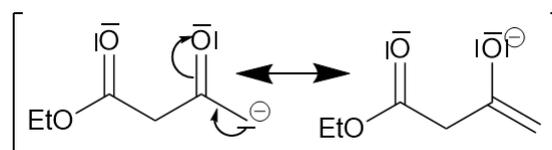
Montrer que la molécule suivante possède deux H acides et classer ces hydrogènes par ordre d'acidité. En déduire cinq produits possibles pour l'addition d'un électrophile. Préciser éventuellement les produits majoritaires.



Les deux hydrogènes acides sont ceux dont l'apparition de la charge permet des formes mésomères :

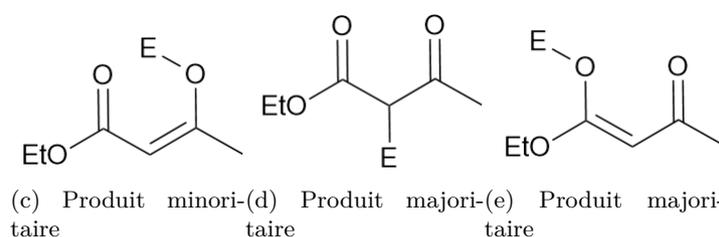


(a) Enolate 1



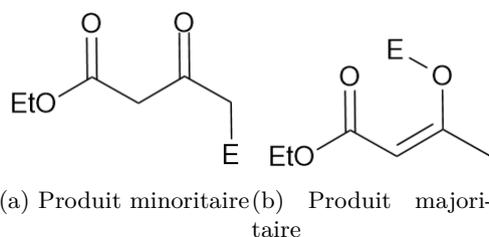
(b) Enolate 2

C'est l'énolate 2 qui est le plus stable car le système conjugué est plus étendu et donc la charge est plus stabilisée. Donc le H le plus acide est celui au milieu de la molécule. Il y a trois sites nucléophiles sur l'énolate 1 et donc on peut obtenir 3 produits par réaction avec un électrophile noté E^+ :



Additions nucléophiles par l'énolate 1

Il y a deux sites nucléophiles sur l'énolate 2 et donc on peut obtenir 2 produits :



Additions nucléophiles par l'énolate 1

Comme le H le plus acide est celui qui permet la formation de l'énolate 1, les trois produits issus des additions de l'énolate 1 seront majoritaires vis à vis des produits issus de l'addition de l'énolate 2.

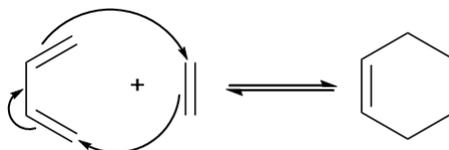
Exercice 12: Réaction de Diels-Alder



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

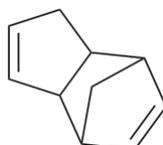
1) Proposer un mécanisme pour cette réaction sachant qu'il n'y a qu'une seule étape.

On peut proposer en une étape :



2) Identifier le produit formé par la réaction du cyclopentadiène sur lui-même (en intermoléculaire).

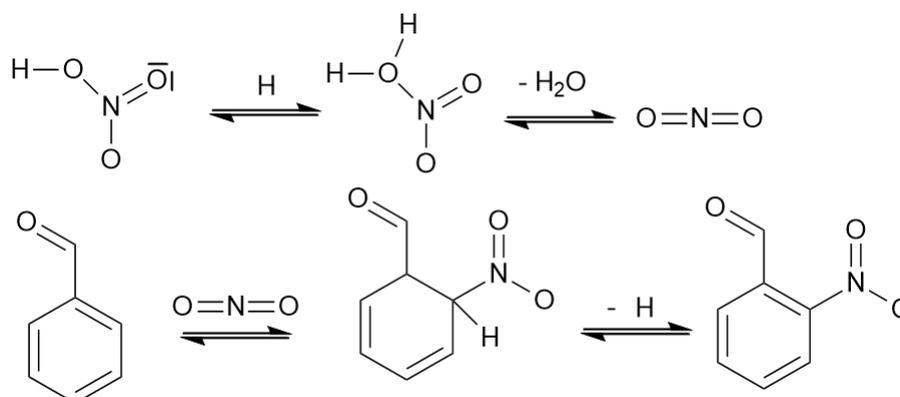
On peut proposer :

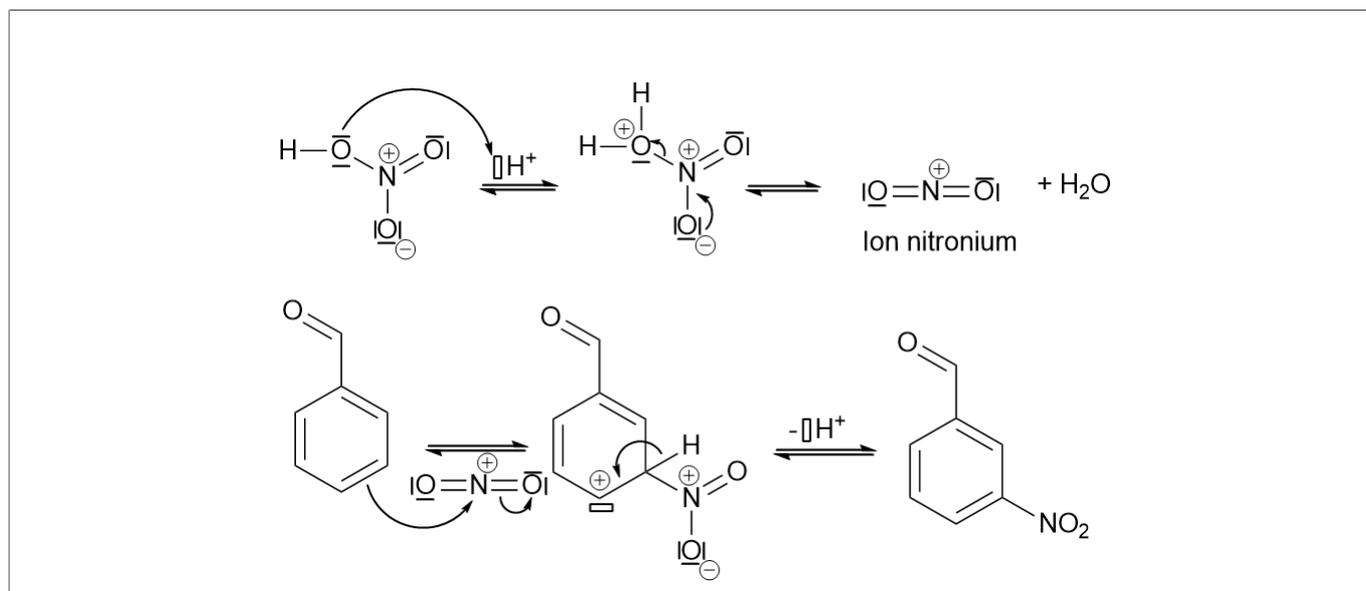


Exercice 13: Nitration du benzaldehyde



On donne ci-dessous le mécanisme incomplet de la nitration du benzaldehyde. 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.

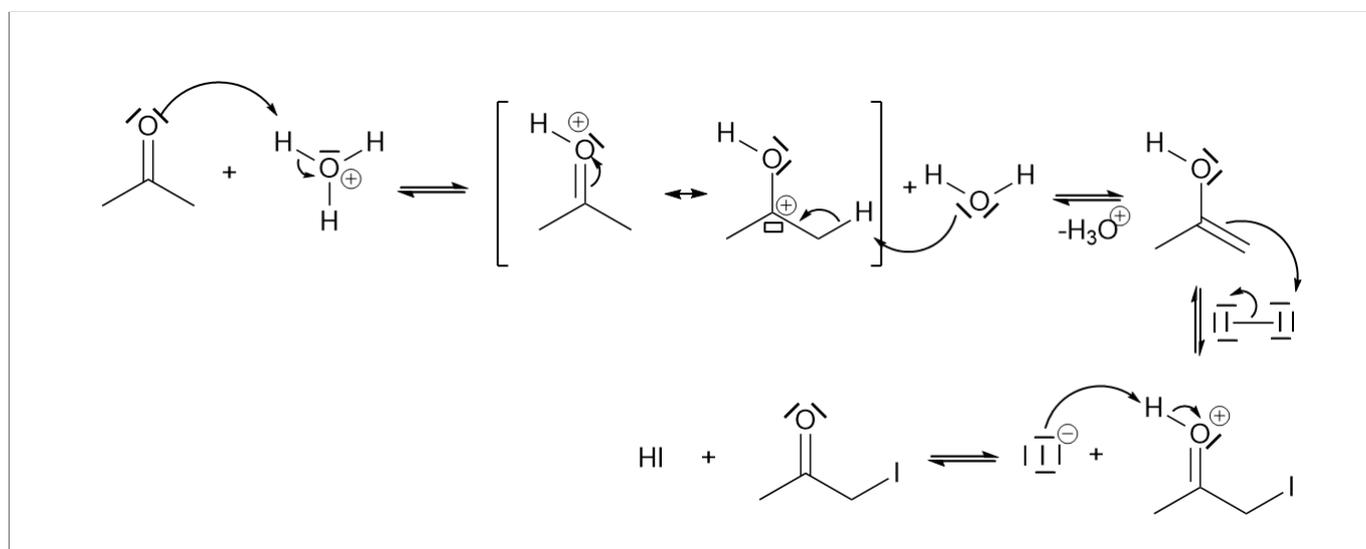
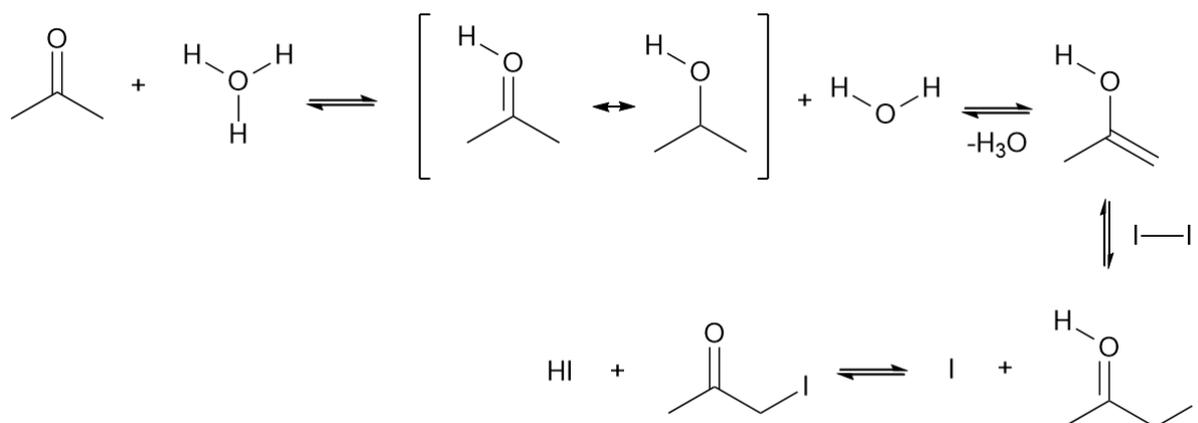




Exercice 14: Oxydation de l'acétone



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.



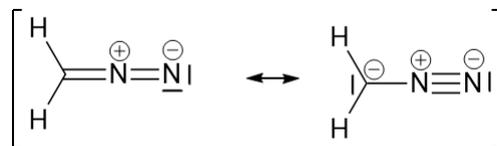
Exercice 15: Formation d'un ester avec le diazométhane



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.

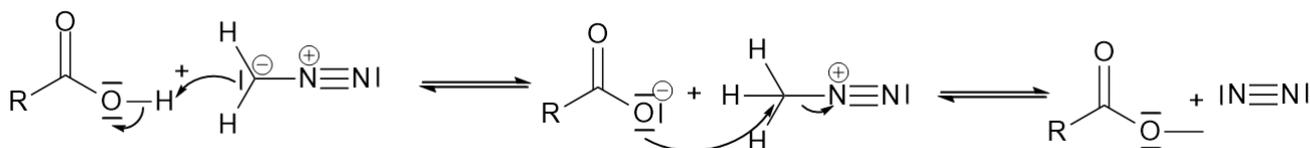
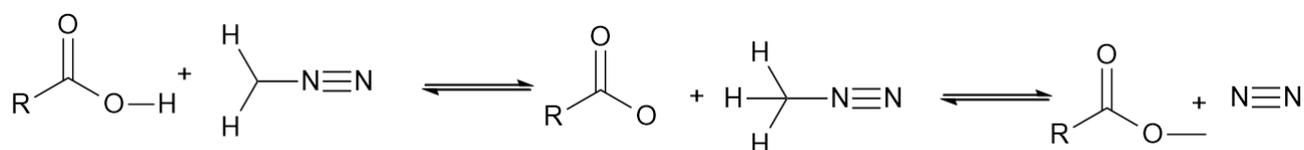
- 1) Déterminer la réactivité du diazométhane en étudiant ses formes mésomères.

Les formes mésomères du diazométhane sont :



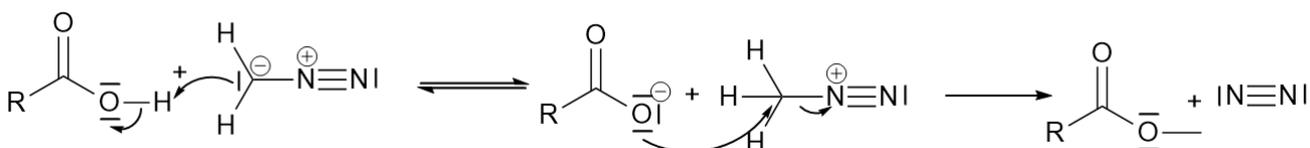
C'est donc un bon nucléophile et une bonne base.

- 2) Compléter le mécanisme proposé ci-dessous.



- 3) Les rendements obtenus sont très bons. Justifier.

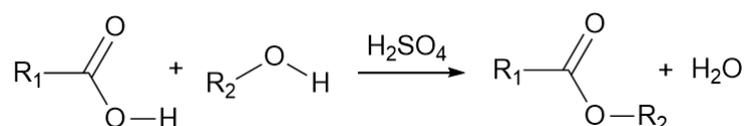
Il se produit du diazote qui est un composé très stable donc facile à former. De plus, c'est un gaz donc la dernière étape n'est plus renversible. On aurait pu la dessiner avec une simple flèche :



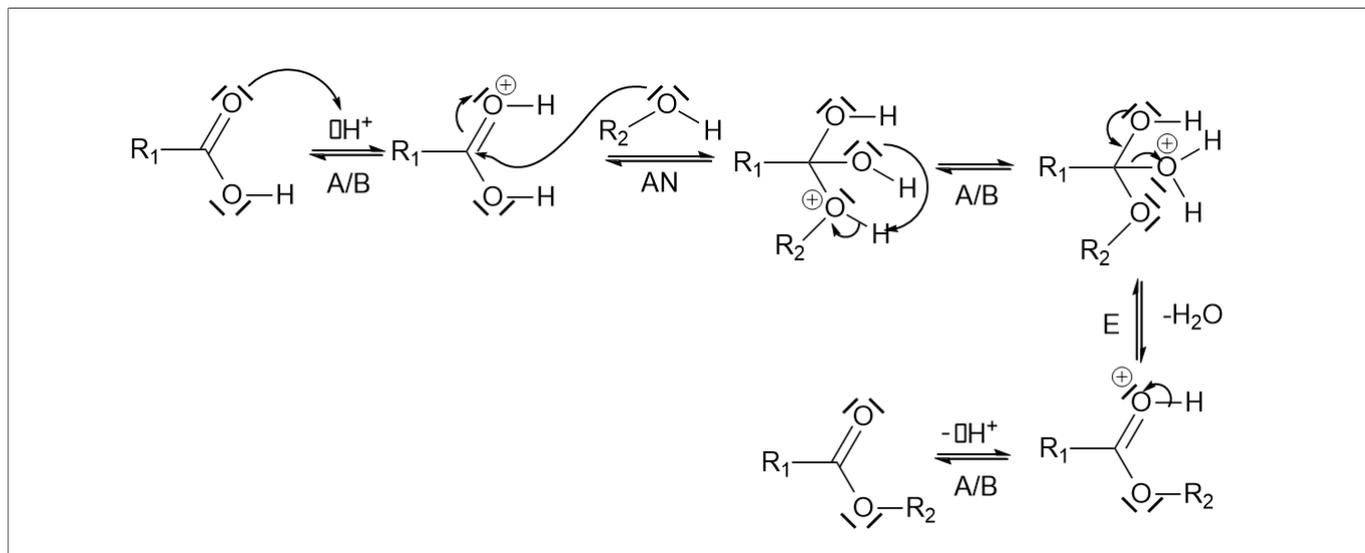
Exercice 16: Mécanisme de l'estérification



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



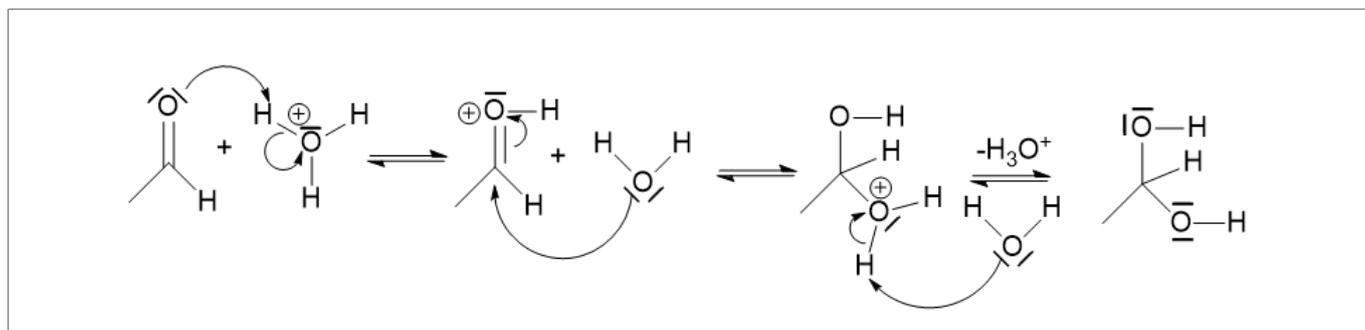
On précise que le mécanisme est en cinq étapes avec dans l'ordre une étape acido-basique, une addition, une étape acido-basique, une élimination et une étape acido-basique.



Exercice 17: Formation d'un diol géminé



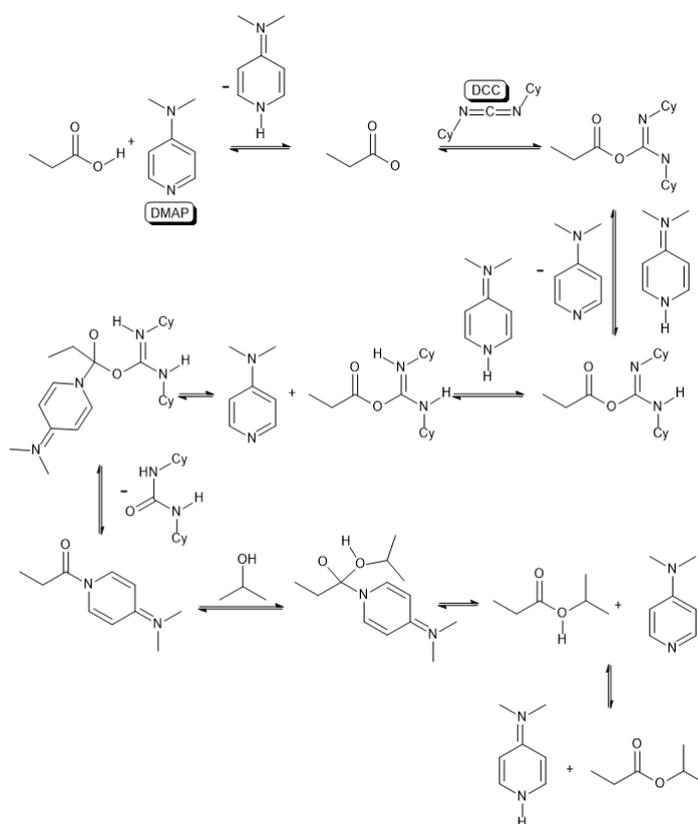
Écrire le mécanisme d'addition de l'eau sur l'éthanal en milieu acide pour obtenir l'éthan-1,1-diol. Le mécanisme doit permettre de comprendre l'intérêt du milieu acide.



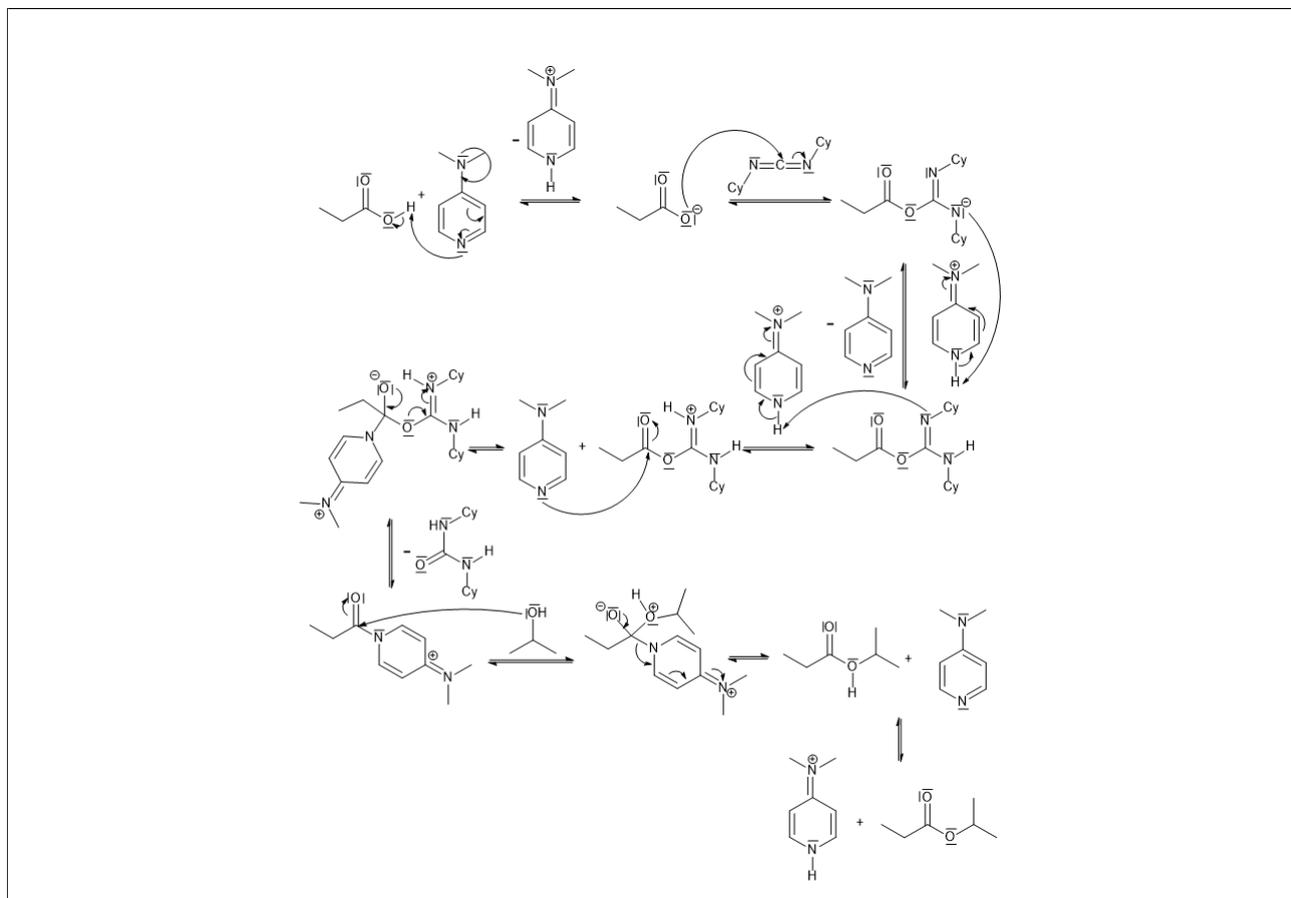
Exercice 18: Estérification de Steglich



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

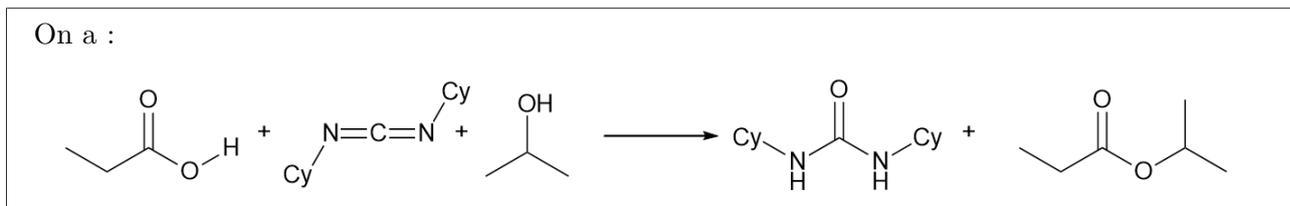


1) Compléter le mécanisme avec les symboles de Lewis manquants.



2) En déduire le bilan de l'estérification.

On a :



- 3) Identifier le rôle de chacun des réactifs intervenant dans le mécanisme.

L'acide carboxylique et l'éthanol sont des réactifs standards. La diméthylaminopyridine (DMAP) est un catalyseur acido-basique. Le dicyclohexylcarbodiimide (DCC) est un auxiliaire nucléophile. Il accélère la réaction mais comme il n'est pas régénéré, on ne peut pas parler de catalyseur.