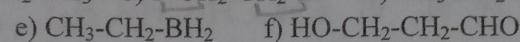
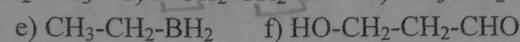
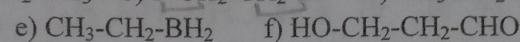
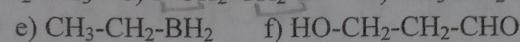
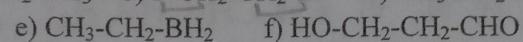
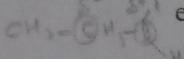
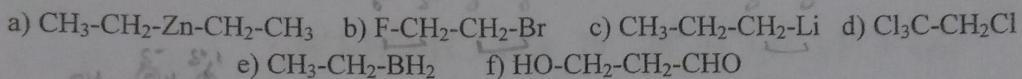


Hydro

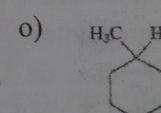
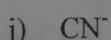
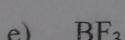
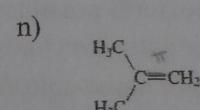
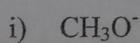
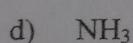
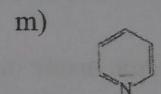
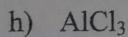
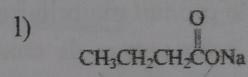
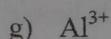
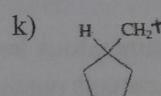
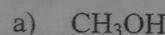
T.D de chimie organique 2021-2022

La charge partielle Série n° 1

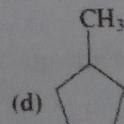
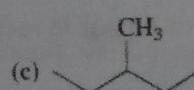
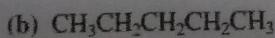
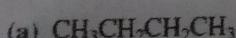
Exercice 1) Placez les signes δ^+ et δ^- sur le site le plus déficitaire et le site le plus excédentaire en densité électronique dans les molécules suivantes :



Exercice 2) Classer les espèces suivantes selon leur réactivité électrophile ou nucléophile:



Exercice 3) Indiquer, parmi chacun des composés suivants, lesquels sont les hydrogènes primaires, secondaires et tertiaires.



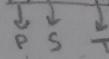
nucléaire

Exer 4) Quelle liaison $\boxed{\text{C}-\text{C}}$ se rompra la première, celle de l'éthane ou celle du $\boxed{2,2}$ -diméthylpropane?

Exercice 5) Préciser si chacun des composés suivants est primaire, secondaire ou tertiaire parmi les ensembles suivants et classer ceux-ci par ordre croissante de stabilité.

- (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$
- (b) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_2\cdot$ et $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\dot{\text{C}}\text{CH}_3$
- (c) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{CH}_2\text{CH}_3$. et $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\cdot$

Exercice 6) a) Représentez et nommez tous les produits mono-chlorés issus de la chloration radicalaire du 2-méthylbutane. Lesquels possèdent un carbone asymétrique ?
b) Quel serait le produit majoritaire en utilisant le brome ?
c) Calculer le pourcentage de chaque dérivé sachant que la réactivité relative des protons primaires ; secondaire et tertiaire est respectivement $\boxed{1, 4 \text{ et } 5}$.



Exercice 7) Trois alcanes ont la même masse molaire : 72g/mol
a) Indiquez les structures possibles A, B et C.
b) Attribuer chacune des structures à A ; B ou C sachant que :
 A donne 3 dérivés mono-chlorés D E et F
 B donne 4 dérivés mono-chlorés G H I et J
 C donne 1 dérivé mono chloré K Par action du Cl_2 à 300K.
c) Déterminer les structures de D ; G et H sachant que D et H possèdent un carbone asymétrique et la réaction de Wurtz sur G conduit au 3,6-diméthyleoctane.

Exercice 8) La mono-chloration du propane conduit à deux produit X et Y. Lequel est majoritaire ?
La di-chloration du propane fournit quatre isomères A, B, C et D.
Représenter ces 4 isomères. Identifier l'isomère possédant un carbone asymétrique.

Exercice 9) Même question que 6 pour le méthylcyclohexane.

Exercice 10) Lors d'une chloration radicalaire, un isomère d'hexane a donné un mélange de produits mono-chlorures avec des rendements de 45% 40% 15%. Sachant que la réactivité relative des protons primaires par rapport aux hydrogènes secondaires est 1 : 4. Identifier l'isomère.
(Donner les 5 isomères de position et identifier lesquels aboutiront à 3 dérivés monochloré)



Hydro

T.D de chimie organique 2021-2022

Série n° 2

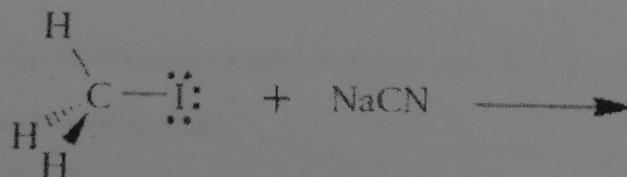
Exercice 1) Classifier chaque groupe par ordre : 1) basicité 2) nucléophilie 3) aptitude du groupe partant.

- a) I^- , Br^- , F^- et Cl^-
- b) H_2O , CH_3COO^- et OH^-

Exercice 2) Classer les substrats ci-dessous selon leur réactivité en $\text{S}_{\text{N}}2$ (ordre décroissant)

- | | | |
|---------------------------|------------------------------|------------------------|
| a) CH_3Cl | $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$ | CH_3Br |
| b) 1-bromo 3-methylbutane | 2-bromo-2-methylbutane | 3-bromo-2-methylbutane |

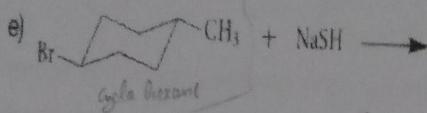
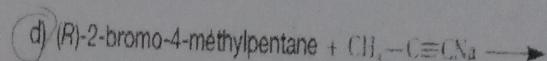
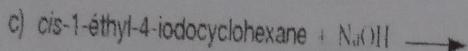
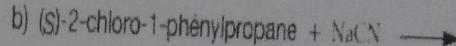
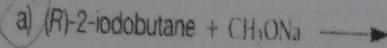
Exercice 3) Soit la réaction suivante de substitution nucléophile d'ordre 2 ($\text{S}_{\text{N}}2$).



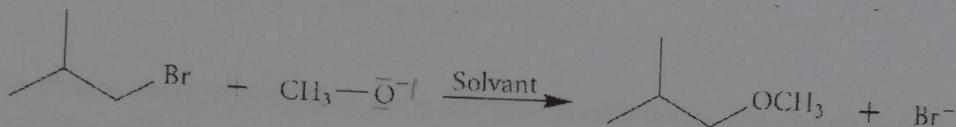
- a) Complétez cette réaction en donnant la structure du produit organique obtenu. Le dessinez en trois dimensions. ($\text{H}_2\text{C}\text{H}_2$)
- b) Illustriez le mécanisme réactionnel (donner le complexe activé à l'état de transition).
Quelle est la loi de vitesse pour cette réaction ?
- c) Dessinez le diagramme énergétique de cette réaction, sachant qu'elle est exothermique. Prenez soin de bien définir les axes et de déterminer les réactifs, le produit organique, le complexe activé à l'état de transition, l'énergie d'activation (E_a) et la variation d'enthalpie (ΔH) de la réaction.

Exercice 4) Complétez les réactions de type S_N2 suivantes en écrivant la structure du produit organique en trois dimensions.

3D



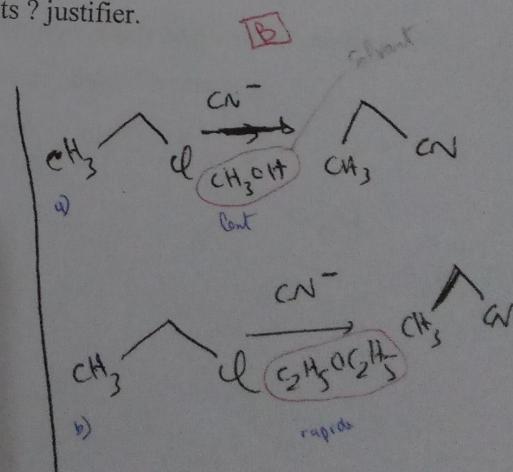
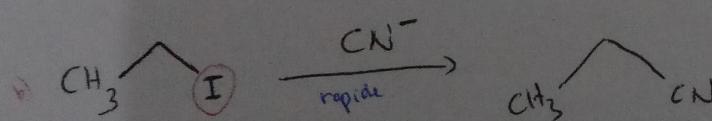
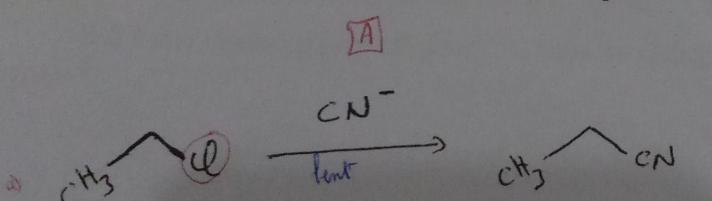
Exercice 5) Un chimiste souhaite effectuer la réaction suivante :



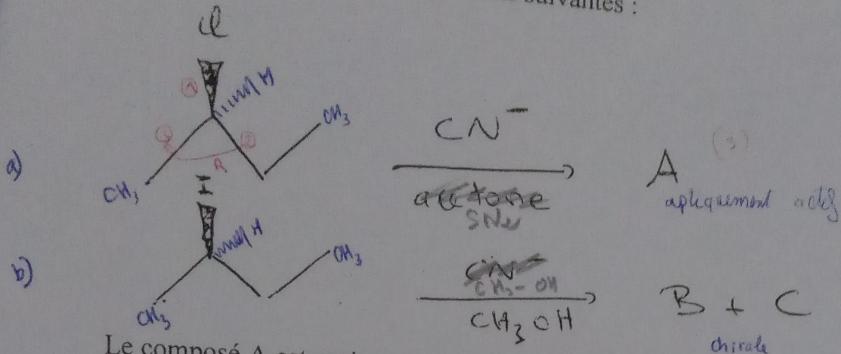
mais il hésite sur le choix du solvant, entre le méthanol (CH₃OH) et l'acétone (CH₃COCH₃).

- Que lui recommanderiez-vous comme solvant pour favoriser une réaction de type S_N2 rapide ? justifier votre choix.
- Que se passerait-il si l'autre solvant avait été choisi ?

Exercice 6) Quelle est la réaction la plus rapide des couples suivants ? justifier.



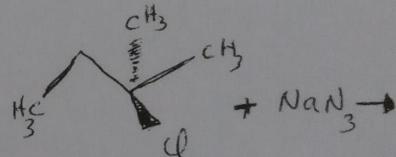
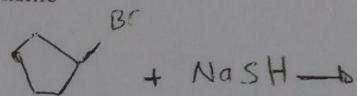
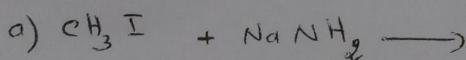
Exercice 7) On réalise les deux réactions suivantes :



Le composé A est optiquement actif. Le mélange des produits B et C est sans activité optique, mais chaque composé est chiral.

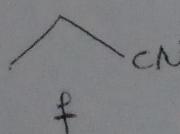
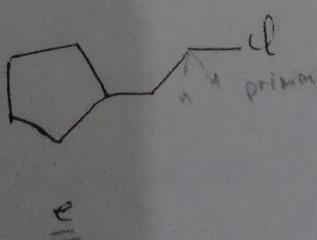
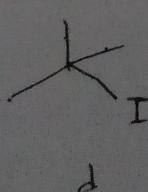
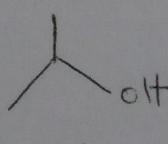
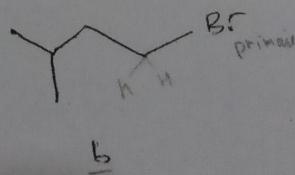
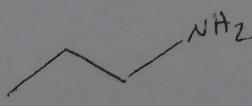
- Donner la structure des produits obtenus et la nature du mécanisme impliqué.
- Indiquer les conditions qui permettent de favoriser un mécanisme par rapport à l'autre dans le cas d'un halogénure d'alkyle secondaire.

Exercice 8) Pour chaque réaction présentée si après, identifier le nucléophile, électrophile dans la molécule du substrat et le groupe sortant. Préciser le mécanisme



Exercice 9) Les quel parmi ce composé suivant a, b, c, d, e et f, devraient réagir selon un mécanisme S_N2 à une vitesse raisonnable avec l'azidure de sodium NaN_3 dans l'éthanol.

2 substrats $\rightarrow S_{N}2$ (éthanol)

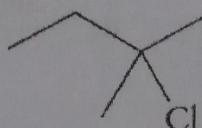
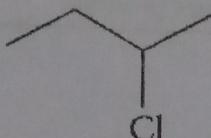


P 111 tableau

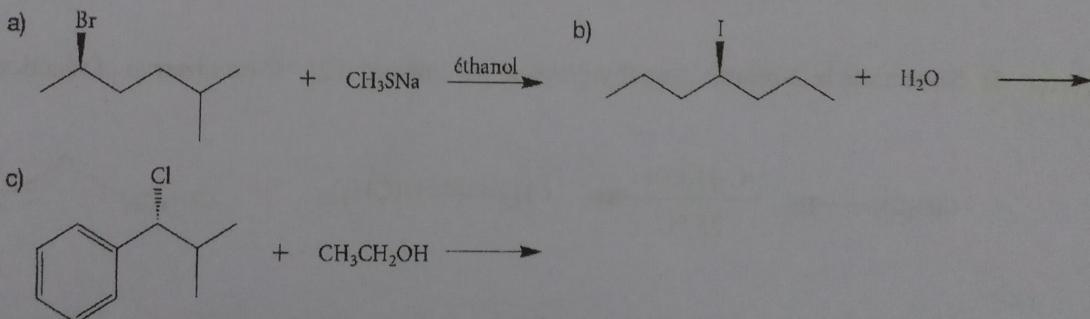
Hydro
T.D de chimie organique 2021-2022

Série n° 3

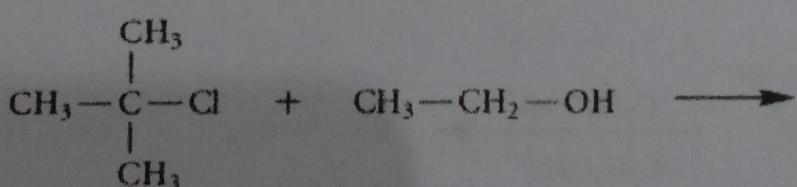
Exercice 1) Classez les composés halogénés suivants par ordre croissant de leur vitesse de réaction pour une réaction de type S_N1 dans l'éthanol. Expliquez votre choix.



Exercice 2) Complétez les réactions suivantes en écrivant la structure des produits organiques possibles en trois dimensions. Justifiez votre réponse en indiquant le type de substitution nucléophile (S_N2 ou S_N1) prévue.



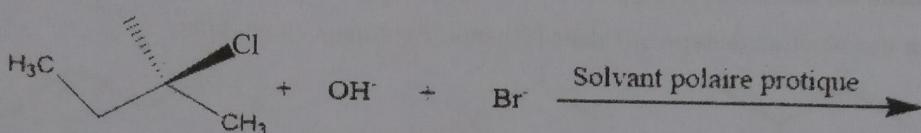
Exercice 3) Soit la réaction suivante de substitution nucléophile d'ordre 1 (S_N1)



- a) Complétez cette réaction en écrivant la structure des produits en deux dimensions.
 b) Illustriez le mécanisme réactionnel en deux dimensions et donnez la loi de vitesse pour la réaction globale.

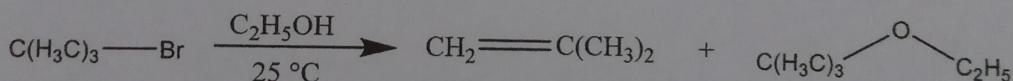
- c) Dans le contexte d'une réaction de type S_N1, qu'est-ce que le mécanisme en trois dimensions apporterait de plus ?
- d) Dessinez le diagramme énergétique de cette réaction, sachant qu'elle est exothermique. Prenez soin de bien définir les axes et de déterminer les réactifs, les intermédiaires, les produits, l'énergie d'activation (E_a) de l'étape limitante et la variation d'enthalpie (ΔH) de la réaction globale.

Exercice 4) On considère la réaction A suivante :

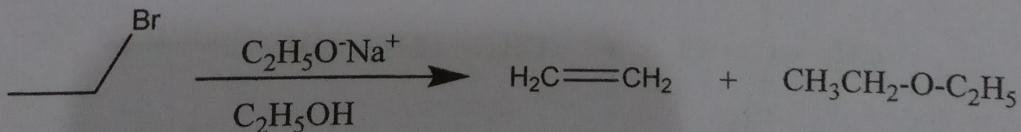


- a) Quel est le produit majoritaire de cette réaction si les concentrations de OH⁻ et Br⁻ sont faibles ?
- b) Détalier le mécanisme de la réaction du produit majoritaire.
- c) On maintient la concentration de Br⁻ et on augmente la concentration de OH⁻. Quel est le produit majoritaire obtenu ?

Exercice 5) Si on traite le 2-bromo-2-méthylpropane par l'alcool à 25 °C on observe la réaction a) :



En revanche, dans les mêmes conditions le bromoéthane est inerte ; pour avoir une réaction on doit le traiter par l'éthanoates de sodium, on observe alors la réaction b) :



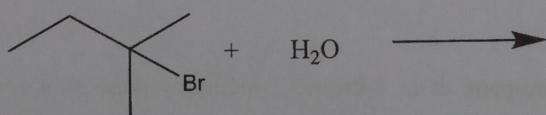
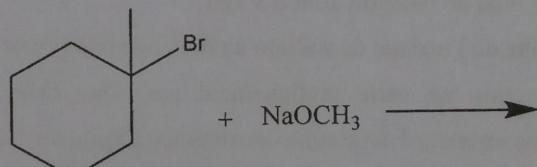
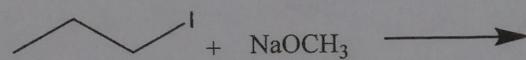
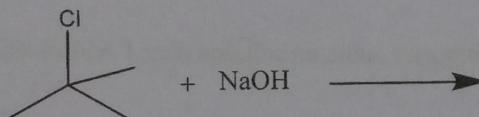
Les vitesses sont respectivement ;

$$V_a = K_a[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br})][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$$

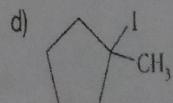
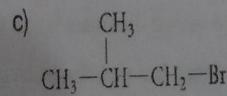
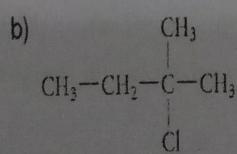
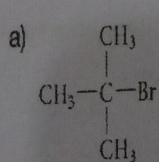
$$V_b = \frac{[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br})][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]}{K_b}$$

- a) Quels sont les types de réaction a et b ? détailler le mécanisme de chacune des composés obtenus.
- b) Pourquoi obtient-on dans les deux cas, deux produits ?

Exercice 6) Pour chacune des réactions suivantes. Ecrire les produits de réaction de substitution nucléophile et d'élimination. Justifier lequel est majoritaire.

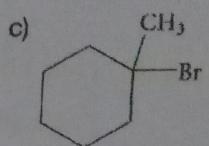
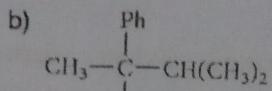
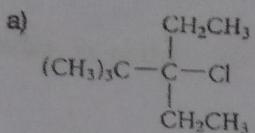


Exercice 7) Effectuez le mécanisme de type E2 pour les substrats suivants et illustrez tous les produits possibles en deux dimensions. Déterminez les produits majoritaires et minoritaires selon la **règle de Zaitsev**. Les réactions se déroulent à haute température en présence d'une base forte concentrée, l'**hydroxyde de sodium (NaOH)**.

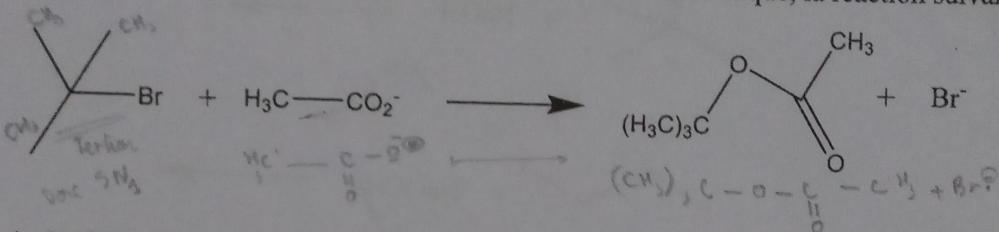


Exercice 8) Effectuez le mécanisme de type E1 pour les substrats suivants et illustrez tous les produits possibles en deux dimensions. Déterminez les produits majoritaires et

minoritaires selon la **règle de Zaitsev**. Les réactions se déroulent à haute température en présence d'eau.



Exercice 9) Le bromure de tertiobutyle subit, en solution dans l'acide acétique, la réaction suivante :



- Définir le type de réaction dont il s'agit.
- Si on ajoute de l'acétate de sodium au mélange réactionnel, on constate que la vitesse de la réaction ne varie pratiquement pas. Que cela signifie-t-il ? Proposer un mécanisme en accord avec cette constatation. Expliquer les étapes.
- Si on traite le même substrat avec l'éthanolate de sodium à chaud. Quel sera le produit ?

Exercice 10) Le 1-bromopropane et le 1-bromo-2-méthylpropane sont tous les deux des composés halogénés primaires. Lorsque ces deux substrats réagissent à 25 °C en présence d'éthanolate de sodium ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-\text{Na}^+$) dans l'éthanol, l'un conduit à un produit majoritaire de substitution nucléophile et l'autre conduit à un produit majoritaire d'élimination.

- Écrivez les équations chimiques pour ces deux substrats au moment de leur réaction respective avec l'éthanolate de sodium en présence d'éthanol. Dans chacun des cas, dessinez tous les produits organiques possibles en deux dimensions.
- Lequel des substrats conduit à un produit majoritaire de substitution nucléophile ? Lequel conduit à un produit majoritaire d'élimination ? Expliquez vos réponses.

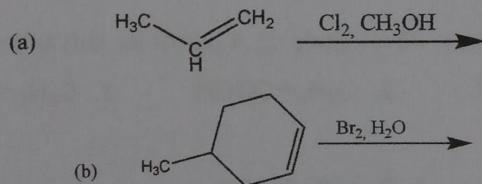
T.D de chimie organique 2021-2022

Série n° 4

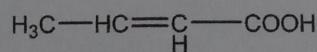
1) Écrivez l'équation globale ainsi que le mécanisme réactionnel correspondant (en deux dimensions) pour les réactions d'addition polaire de bromure d'hydrogène sur les substrats suivants.

- a) hex-3-ène b) cyclobutène c) 4,5-diméthylcyclohexène

2) Quel(s) est (sont) le (s) produit (s) des réactions suivantes ?



3) On considère le composé A : acide but-2ènoïque

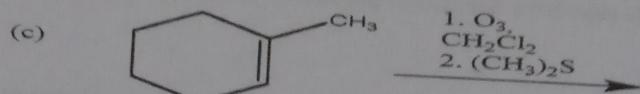
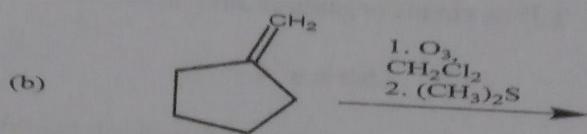
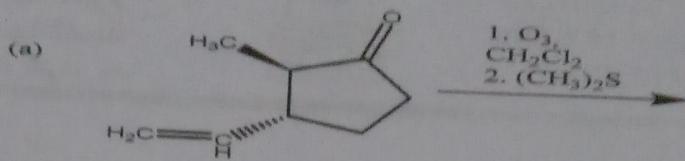


- a) Représenter et nommer les deux formes isomères de A.
 b) L'addition de HBr sur A conduit à B et B', donner leurs structures. Le mélange est-il chiral ?

4) Représenter les différents isomères du 3-méthylhex2-ène (A)

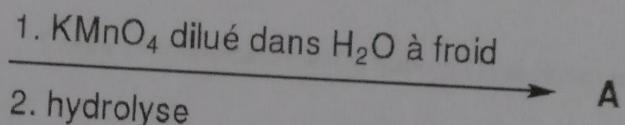
- a) A base température et dans l'obscurité on ajoute une solution de HBr dans CCl_4 à A. Donner les produits résultants avec leurs configurations.
 b) Donner la stéréochimie des composés obtenus par addition de Br_2 dans CCl_4 sur l'isomère de configuration E de A.

5) Donner les produits des réactions suivantes.



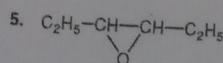
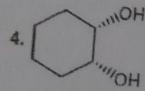
6)

(Z)-hex-3-ène



a) Indiquer la formule développée de A parmi les suivantes :

1. $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CHO}$
2. $\text{C}_2\text{H}_5-\text{COOH}$
3. $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{C}_2\text{H}_5$



b) Quelle est la configuration de A ?

1. mésô

2. SS

3. RR

4. mélange RR/SS

5. A ne possède pas de C*

c) Indiquer la (ou les) propositions exactes relatives à l'activité optique de A :

1. inactif car racémique

2. inactif par nature, car A ne possède pas de C*

3. optiquement actif (car un seul stéréoisomère)

4. optiquement actif (car mélange de disatéréoisomères)

5. inactif par nature (car configuration mésô)

Hydro :

Série 1:

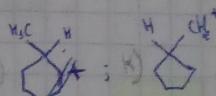
EX 1:

les signes δ^+ et δ^- sont des charges partielles.

- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - (\text{Zn}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ $\text{Zn} : \delta^+ ; \text{C} : \delta^-$
- $\text{F} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Br}$ $\text{F} : \delta^- ; (\text{CH}_2)_2 : \delta^+ ; \text{Br} : \delta^-$
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underline{\text{Li}}$ $\text{CH}_2 \Rightarrow \text{C} : \delta^+ ; \text{Li} : \delta^+$
- $\text{Cl} - \overset{\delta^+}{\underset{\delta^-}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{Cl}$ $\text{Cl} : \delta^- ; \text{C} : \delta^+$
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_3 - \text{B}(\text{H})_3$ $\text{C} : \delta^- ; \text{O} : \delta^+$
- $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{H})=\text{O}$ $\text{O} : \delta^- ; \text{C} : \delta^+ ; \text{O} : \delta^-$

EX 2:

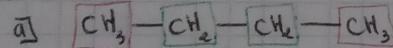
Électro charge négatif: $e^- \rightarrow$ électrophile ; e^- : E^+
 Nucléo .. positif: $\text{Nu}^+ \rightarrow$ nucléophile ; Nu^- : Nu^+

* Réactif électrophile: 1) H^+ ; 2) BF_3 ; 3) Al^{3+} ; 4) AlCl_3 ; 5) 

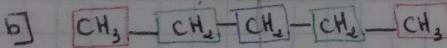
* Réactif nucléophile: 1) $\text{CH}_3 - \bar{\text{O}} - \text{H}$; 2) Cl^- ; 3) $\bar{\text{NH}}_3$; 4) I^- ; 5) CH_3O^- , CN^-
 6) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\delta}{\underset{\delta^-}{\text{C}}}$; 7)  ; 8) $\text{H}_3\text{C} \overset{\text{H}_3\text{C}}{\text{C}} \equiv \text{CH}_2$

1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8.

EX 3:



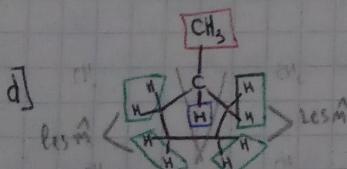
□ Primaires □ Secondaires



□ Primaires □ Secondaires □ Tertiaires



□ Primaires □ Secondaires □ Tertiaires



□ Primaire □ Secondaires □ Tertiaire

EX 4:

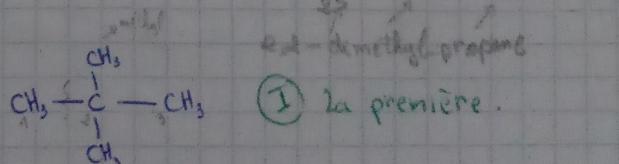
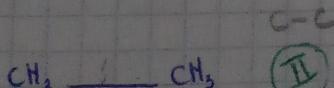


Tableau page 17: $\Delta H^\circ = 377 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2 esM

Caractéristique

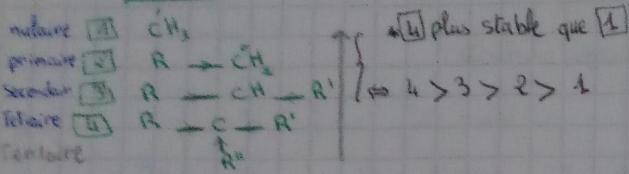
$\Delta H^\circ = 366 < 377$

1 esM
 primaire

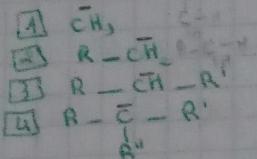
EX 5:

Exemple

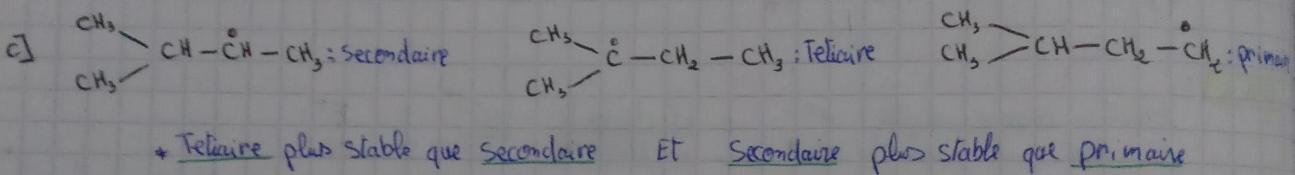
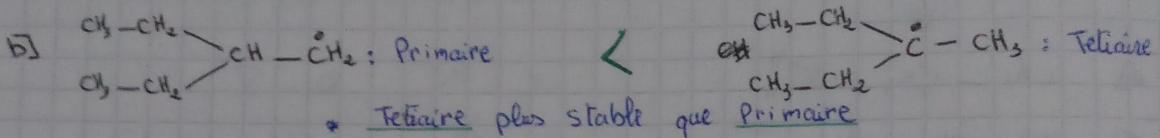
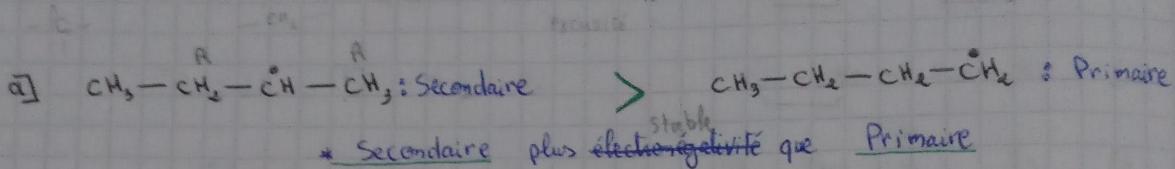
charge (partiel) (+)



charge (-) négative

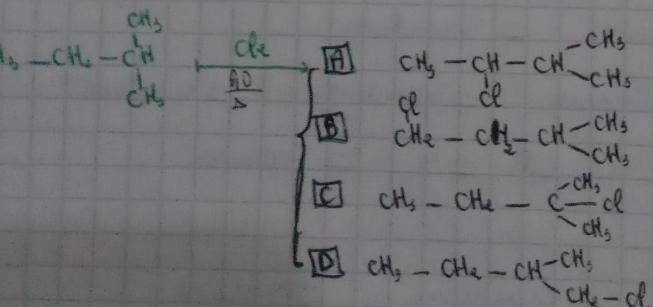
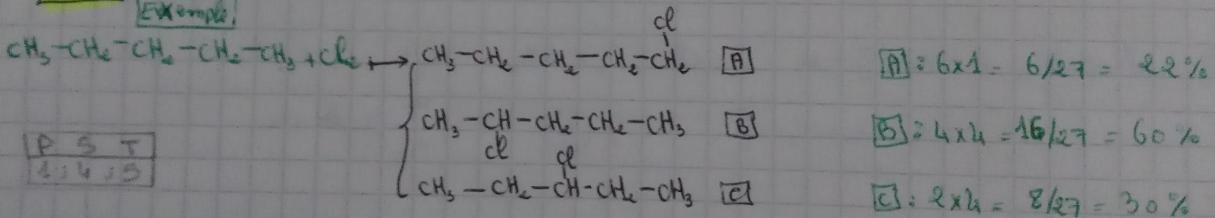


* [1] plus stable que [2]
 $1 > 2 > 3 > 4$
 $4 < 3 < 2 < 1$



EX 6:

Exemple

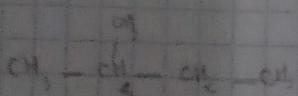


[A] $2 \times 4 = 8\%$

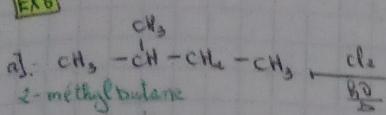
[B] $3 \times 1 = 3$

[C] $1 \times 5 = 5$

[D] $6 \times 1 = 6$

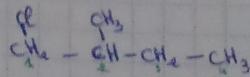


EX 6



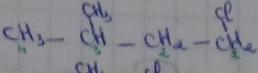
Carbone asymétrique →

A:



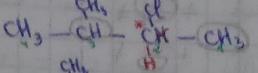
1-chloro-2-méthylbutane

B:



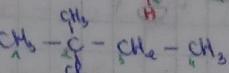
1-chloro-3-méthylbutane

C:



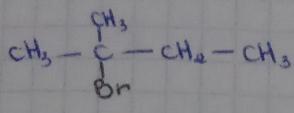
2-chloro-3-méthylbutane

D:



2-chloro-2-méthylbutane

b) -



c) -

Rendement relatif

$$\text{A: } 6 \times 1 = 6/22$$

$$\text{B: } 3 \times 1 = 3/22$$

$$\text{C: } 2 \times 4 = 8/22$$

$$\text{D: } 1 \times 5 = 5/22$$

Rendement absolu

$$\text{A: } 27\%$$

$$\text{B: } 14\%$$

$$\text{C: } 36\%$$

$$\text{D: } 23\%$$

EX 7

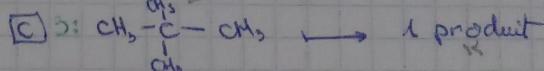
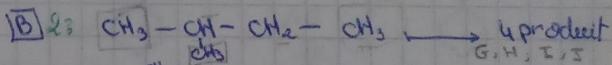
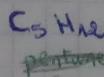
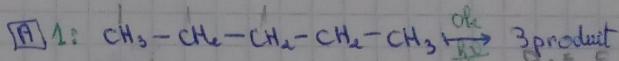
$$\text{a) } M = 72 \text{ g/mol.} \quad \text{C}_5\text{H}_{10}\text{e}$$

$$2(\text{C}) + 2(\text{H})$$

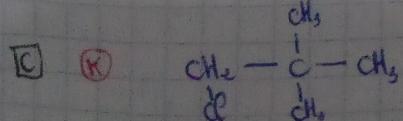
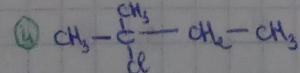
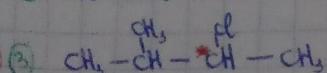
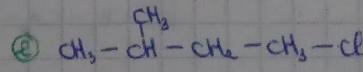
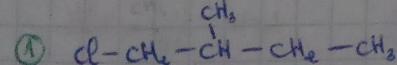
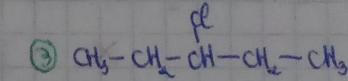
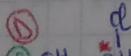
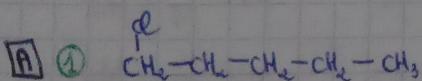
$$12n + 1(2n+2) = 72$$

$$12n + 2n + 2 = 72$$

$$n = \frac{70}{14} = 5$$

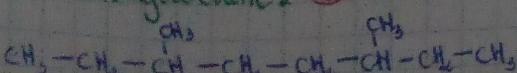


d) -

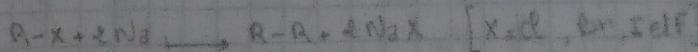


D et H possèdent un carbone asymétrique

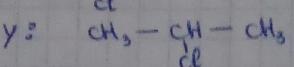
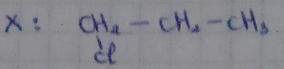
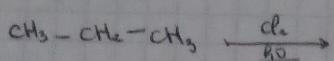
3,5-diméthyloctane 2. G:



la Réaction Wurtz



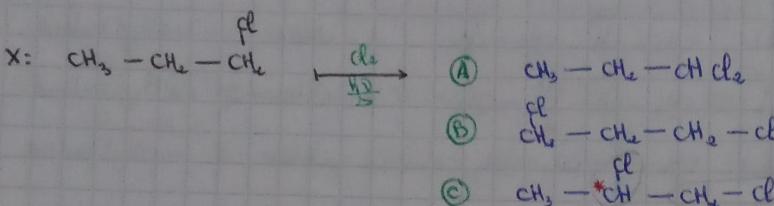
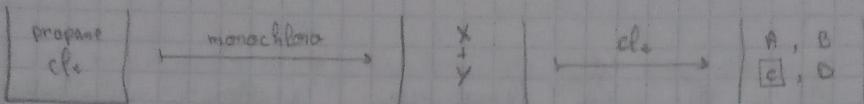
EX 8 :



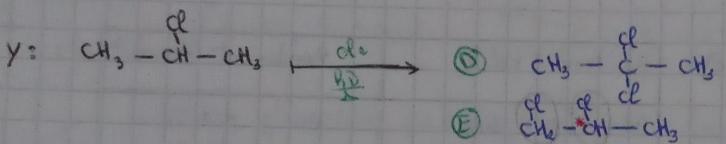
$$X: 6 \times 1 = 6/16 = 43\%$$

$$Y: 2 \times 4 = 8/16 = 57\%$$

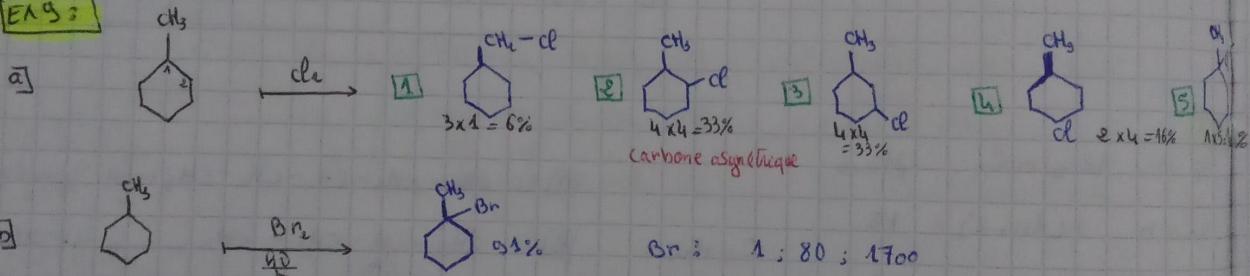
majoritaire



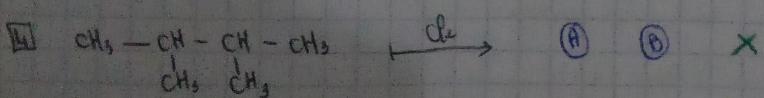
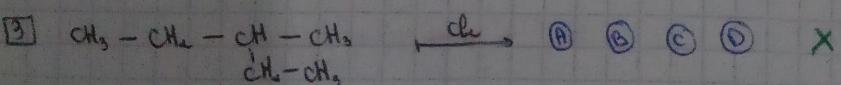
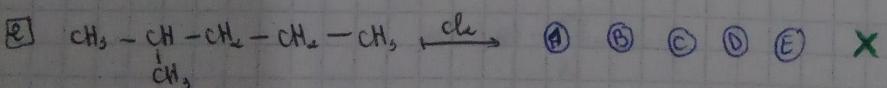
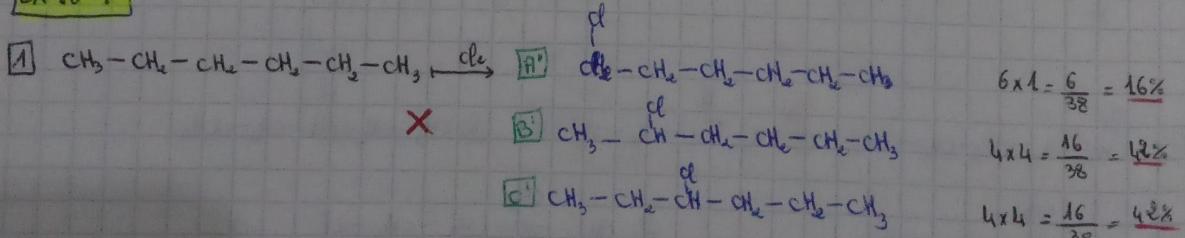
C = E

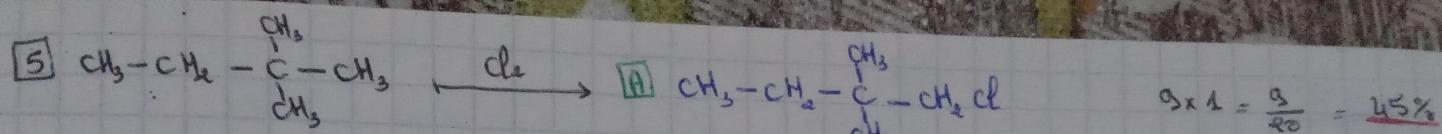


EX 9 :



EX 10 :





15% Hexane
40% 1,1-dimethyl
15% 2,2-dimethyl

