

SOMMAIRE

PREMIERE PARTIE

CHAPITRES :

I : STRUCTURE DE LA MOLECULE ORGANIQUE

- Rappels de cours	9
- Exercices corrigés	12

II : NOMENCLATURE

- Rappels de cours	18
- Exercices corrigés	20

III : ISOMERIE PLANE

- Rappels de cours	31
- Exercices corrigés	32

IV : MODE DE REPRESENTATION DES MOLECULES

- Rappels de cours	40
- Exercices corrigés	46

V : EFFETS ELECTRONIQUES

- Rappels de cours	80
- Exercices corrigés	83

VI : MECANISMES REACTIONNELS.

- Rappels de cours	99
- Exercices corrigés	106

DEUXIEME PARTIE

EXAMENS DE PC₂ CORRIGES

Examen I	125
Examen II	131
Examen III	138
Examen IV	145
Examen V	151

EXAMENS DE BG₁ CORRIGES

Examen I	157
Examen II	162
Examen III	166
Examen IV	169
Examen V	173

EXERCICES SUPPLEMENTAIRES

WWW.TALIB24.COM

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I

STRUCTURE DE LA
MOLECULE ORGANIQUE

RAPPELS DE COURS.

La détermination des nombres x , y , z et t des différents atomes constituant une molécule, permet de donner sa formule brute.

Exemple : $C_x H_y O_z N_t \dots$

x = nombre d'atomes de carbone

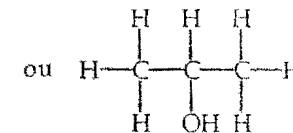
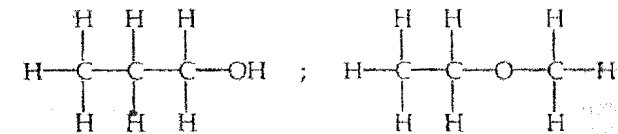
y = nombre d'atomes d'hydrogène

z = nombre d'atomes d'oxygène

t = nombre d'atomes d'azote etc...

La formule brute ne donne aucun renseignement sur la nature d'un composé organique, c'est seulement la formule développée, représentant l'enchaînement des atomes, qui permet de définir exactement sa structure.

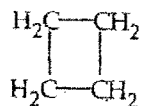
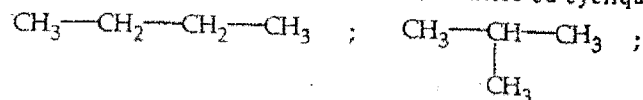
Exemple : C_3H_8O qui peut s'écrire de différentes façons :



Une écriture plus simple appelée semi-développée est utilisée. C'est celle dans laquelle seules les liaisons entre les atomes de carbone sont développées :

Exemple : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$

La molécule organique peut être linéaire, ramifiée ou cyclique :



La représentation la plus utilisée d'un squelette carboné, se réduit à la ligne polygonale, constituée par l'ensemble des liaisons carbone-carbone, chacun des sommets et extrémités de cette ligne représente un atome de carbone :

Les liaisons non représentées sont des liaisons carbone-hydrogène :

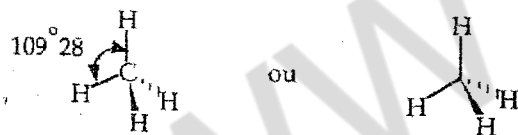


Hybridations de l'atome de carbone.

L'atome de carbone donne lieu à trois types d'hybridations :

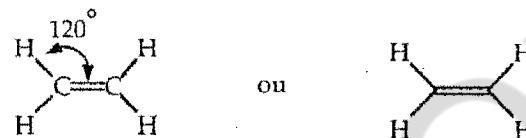
1) sp^3 : caractérisée par quatre orbitales hybrides sp^3 donnant lieu à la formation de quatre liaisons covalentes. La stéréochimie d'un tel carbone est tétraédrique, avec des angles valentiels de $109^\circ 28'$.

Exemple : la molécule de méthane : CH_4



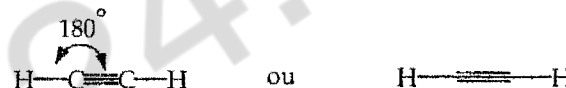
2) sp^2 : caractérisée par trois orbitales hybrides sp^2 et une orbitale p libre, donnant lieu à trois liaisons σ et une liaison π . La stéréochimie d'une telle molécule possédant une liaison π , est plane, l'angle de liaison est de 120° .

Exemple : l'éthylène : C_2H_4



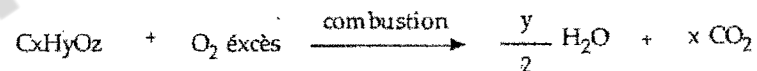
3) sp : caractérisée par deux orbitales hybrides sp et deux orbitales p libres, donnant lieu à deux liaisons σ et deux liaisons π . La stéréochimie d'une telle molécule à deux carbones triplement liés est linéaire avec un angle de liaison de 180° .

Exemple : L'acétylène : C_2H_2



Détermination de la formule brute d'une molécule organique.

La minéralisation d'un échantillon d'un composé organique est l'opération au cours de laquelle tous les atomes d'hydrogène du composé sont transformés en eau (H_2O), et tous les atomes de carbone sont transformés en dioxyde de carbone (CO_2).



Cette méthode permet de calculer le pourcentage de chaque élément constituant le composé organique, ainsi :

$$\% \text{C} = \text{Poids de } \text{CO}_2 \times \frac{12}{44} \times \frac{100}{\text{Poids de l'échantillon}}$$

$$\% \text{H} = \text{Poids de } \text{H}_2\text{O} \times \frac{2}{18} \times \frac{100}{\text{Poids de l'échantillon}}$$

$$\% \text{N} = \text{Volume d'azote} \times \frac{28}{22,4} \times \frac{100}{\text{Poids de l'échantillon}}$$

$$\text{et } \% \text{O} = 100 - (\% \text{C} + \% \text{H} + \% \text{N} + \dots)$$

Remarque :

22,4 est le volume d'une mole de gaz mesuré dans les conditions normales de température et de pression (C.N.T.P.).

Ces pourcentages permettent de déterminer une formule brute ($\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\dots$)_n à un facteur (n) près.

(n) ne peut être déterminé qu'à partir de la masse moléculaire. Si M est inconnue, on convertit les différents pourcentages en atome-grammes, et pour cela :

- 1) On les divise par les masses atomiques des atomes correspondants,
- 2) on divise par la valeur la plus petite d'entre elles, cela pour trouver le rapport interne entre les différents atomes d'une molécule.

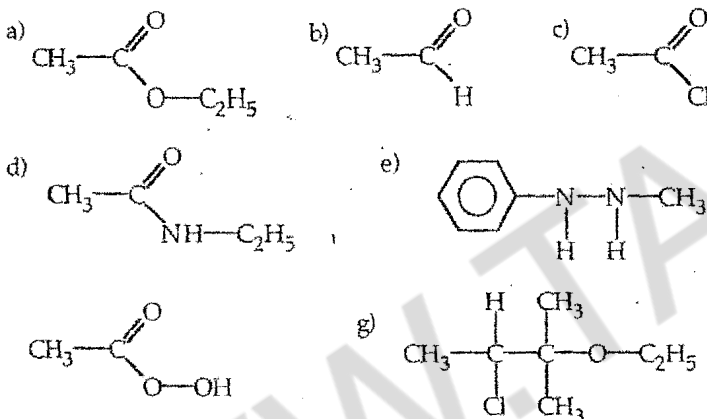
Si les valeurs obtenues ne sont pas des chiffres entiers, on multiplie par un facteur multiplicatif : 2, 3, 4 etc. . . jusqu'à ce qu'on trouve des nombres entiers, cela correspond à la formule brute la plus petite.

EXERCICE N°1

Développer les formules ci-dessous en respectant la valence de chaque élément :

- a) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; b) CH_3CHO ; c) CH_3COCl ;
 d) $\text{CH}_3\text{CONHC}_2\text{H}_5$; e) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NHNH-CH}_3$; f) $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$;
 g) $\text{CH}_3\text{CHClC(CH}_3)_2\text{OC}_2\text{H}_5$.

SOLUTION :



EXERCICE N°2

Calculer les compositions centésimales des composés ayant les formules brutes $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$.

SOLUTION :

Le pourcentage de chaque élément dans une formule brute est égal à la masse atomique de l'élément en question multipliée par 100 divisée par la masse moléculaire.

* Pour $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$:

la masse moléculaire M est égale à : $6 \times 12 + 8 \times 1 + 2 \times 14 = 108$

$$\% \text{ C} = \frac{6 \times 12}{108} \times 100 = 66,66$$

$$\% \text{ H} = \frac{8 \times 1}{108} \times 100 = 7,41$$

$$\% \text{ N} = \frac{2 \times 14}{108} \times 100 = 25,92$$

* Pour $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$:

la masse moléculaire est égale à : $2 \times 12 + 5 \times 1 + 1 \times 14 + 2 \times 16 = 75$

$$\% \text{ C} = \frac{2 \times 12}{75} \times 100 = 32,00$$

$$\% \text{ H} = \frac{5 \times 1}{75} \times 100 = 6,66$$

$$\% \text{ N} = \frac{1 \times 14}{75} \times 100 = 18,66$$

$$\% \text{ O} = \frac{2 \times 16}{75} \times 100 = 42,66$$

EXERCICE N°3

L'analyse quantitative d'un composé organique ne contenant que le carbone, l'hydrogène et l'oxygène permet d'avoir les pourcentages suivants:

$$\text{C} : 52,2 \% ; \quad \text{H} : 13,0 \% ; \quad \text{O} : 34,8 \%$$

1°) Quelle est sa formule brute, sachant que sa masse moléculaire est égale à 46 ?

2°) Proposer une formule semi-développée pour ce composé.

SOLUTION :

1) Soit $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ la formule brute du composé organique, on applique la loi de Proust :

$$\frac{12x}{\% C} = \frac{M}{100} \Rightarrow x = \frac{\% C \cdot M}{12 \cdot 100} = 2$$

$$\frac{Y}{\% H} = \frac{M}{100} \Rightarrow y = \frac{\% H \cdot M}{100} = 6$$

$$\frac{16z}{\% O} = \frac{M}{100} \Rightarrow z = \frac{\% O \cdot M}{16 \cdot 100} = 1$$

d'où la formule brute : C_2H_6O

- 2) On peut écrire les formules semi-développées suivantes :
- soit $CH_3 - O - CH_3$: l'éther méthylique ou diméthyléther ou encore méthoxyméthane.
- soit $CH_3 - CH_2 - OH$: l'éthanol.

EXERCICE N°4

L'analyse élémentaire d'un composé organique donne les pourcentages suivants :

$$C : 30,5 \% \quad ; \quad H : 3,8 \% \quad ; \quad Cl : 44,3 \%$$

a) Quelle est la formule brute la plus petite ?

b) Ce composé est un gaz de densité $d = 2,7$. Calculer sa formule réelle.

SOLUTION :

a) La somme des pourcentages donnés est inférieure à 100, la différence ne peut être que de l'oxygène ; d'où le pourcentage d'oxygène est :

$$(\% O = 100 - (30,5 + 3,8 + 44,3) = 21,4)$$

On commence par diviser chaque pourcentage par le numéro atomique de l'élément correspondant :

pour le carbone : $\frac{30,5}{12} = 2,54$ atome - grammes

pour l'hydrogène : $\frac{3,8}{1} = 3,80$ atome - grammes

pour le chlore : $\frac{44,3}{35,5} = 1,24$ atome - grammes

pour l'oxygène : $\frac{21,4}{16} = 1,33$ atome - grammes

On divise chaque chiffre par le plus petit d'entre eux, soit : 1,24

$$C : \frac{2,54}{1,24} = 2,04 \dots ; \quad H : \frac{3,80}{1,24} = 3,06$$

$$Cl : \frac{1,24}{1,24} = 1,00 \quad ; \quad H : \frac{1,33}{1,24} = 1,07$$

puisque ces valeurs sont obtenues à 7% environ, la formule brute la plus petite est donc $(C_2H_3ClO)_n$.

b) La masse moléculaire de ce composé est $M = 29 \cdot d \Rightarrow M = 78,3$

Sachant que $M = (2 \times 12 + 3 \times 1 + 35,5 + 16) n = 78,3$

par conséquent : $n = 1$ d'où la formule brute réelle est : C_2H_3ClO

EXERCICE N°5

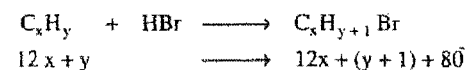
L'analyse élémentaire d'un hydrocarbure A non cyclique, donne un pourcentage en carbone égal à 85,7.

L'addition de HBr sur A donne un composé monobromé B. L'analyse montre que B contient 58,39 % de Brome.

Donner la formule brute et toutes les formules développées de A.

SOLUTION :

A est un hydrocarbure insaturé, contenant une seule double liaison C_xH_y .



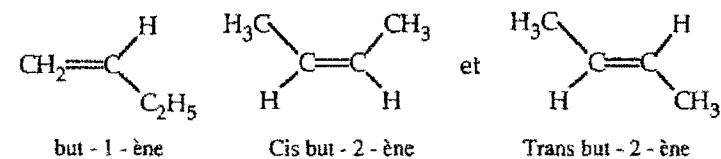
$$\% C \text{ (dans A)} = \frac{12x}{12x + y} \times 100 = 85,7$$

$$\% Br \text{ (dans B)} = \frac{80}{12x + y + 81} \times 100 = 58,39$$

Ce système de deux équations à deux inconnues x et y donne :

$$x = 4 \quad \text{et} \quad y = 8 \quad \text{d'où la formule de A est : } C_4H_8$$

C'est un alcène car cela correspond à la formule générale C_nH_{2n} , les formules développées possibles de A sont :



EXERCICE N°6

L'analyse élémentaire de 0,6 g d'un composé (A) ne contenant que du carbone, de l'hydrogène et du chlore a donné les résultats suivants :
masse de CO_2 : 1,015 g ; masse de H_2O : 0,48 g

Un échantillon de (A) pesant 0,2 g dissout dans 20 g d'acide acétique ($K=3900 \text{ d}^\circ\text{g}$) provoque un abaissement cryoscopique de 0,49 degré.

- 1°) Quelle est la masse moléculaire de (A) ?
2°) Quelle est sa formule brute ?

SOLUTION :

1°) D'après la loi de Raoult :

$$M_A = K \times \frac{\text{Poids de l'échantillon}}{\text{Poids du solvant}} \times \frac{1}{\Delta t}$$

où K : constante cryoscopique du solvant = 3900 d°g

Δt : abaissement de la température = 0,49 d°

M_A : masse moléculaire de l'échantillon

$$M_{(A)} = \frac{3900 \times 0,2}{20 \times 0,49} = 79,6$$

2°) Déterminons la formule brute de A.

Soit $\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$ la formule brute.

On commence par calculer les différents pourcentages :

$$\% \text{C} = \text{Poids de } \text{CO}_2 \times \frac{12}{44} \times \frac{100}{\text{Poids de l'échantillon}}$$

$$\% \text{H} = \text{Poids de } \text{H}_2\text{O} \times \frac{2}{18} \times \frac{100}{\text{Poids de l'échantillon}}$$

ce qui donne :

$$\% \text{C} = 46,13 ; \% \text{H} = 8,88 \text{ et } \% \text{Cl} = 100 - (46,13 + 8,88) = 44,99$$

et pour calculer x, y, z etc... On applique la loi de Proust :

$$\frac{12x}{\% \text{C}} = \frac{y}{\% \text{H}} = \frac{35,5z}{\% \text{Cl}} = \dots = \frac{M}{100}$$

on obtient : $x = 3,05$; $y = 7,06$ et $z = 1,00$,

la formule brute est donc : $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$

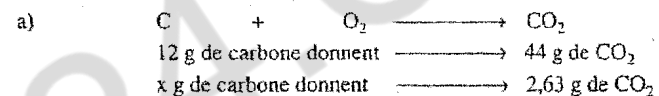
EXERCICE N°7

La combustion complète de 0,858 g d'un composé organique X fournit 2,63 g de CO_2 et 1,28 g H_2O .

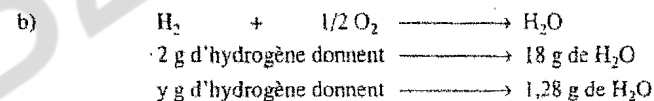
- a) Calculer le pourcentage des différents éléments de X.
b) Quelle serait la masse moléculaire la plus petite possible pour ce composé ?

SOLUTION :

Dans la combustion totale, tous les atomes de carbone se transforment en CO_2 et tous les atomes d'hydrogène donnent de l'eau.



$$\text{d'où : } x = 2,63 \times \frac{12}{44} = 0,717$$



$$\text{d'où : } y = 1,28 \times \frac{2}{18} = 0,142$$

$$\% \text{C} = \frac{0,717}{0,858} \times 100 = 83,56 \quad ; \quad \% \text{H} = \frac{0,142}{0,858} \times 100 = 16,55$$

La somme des deux pourcentages est pratiquement égale à 100, donc X est un hydrocarbure ne contenant que du carbone et de l'hydrogène : C_xH_y

$$\text{donc : } \frac{12x}{83,56} = \frac{y}{16,55} = \frac{M}{100}$$

puisque M est inconnue on peut formuler la relation $y = 2,37 x$.

On donne à x des valeurs entières de telle façon que y soit entier :

$$\begin{array}{l} \text{pour } x = 1 \quad \longrightarrow \quad y = 2,37 \\ \text{pour } x = 2 \quad \longrightarrow \quad y = 4,74 \\ \text{pour } x = 3 \quad \longrightarrow \quad y = 7,11 \end{array}$$

C'est la valeur la plus proche d'un chiffre entier cela veut dire que : $x = 3$ et $y = 7$ mais comme un hydrocarbure doit contenir un nombre pair d'hydrogène, on multiplie les deux valeurs par 2, ce qui donne une formule brute la plus petite C_6H_{14} .

Chapitre II

NOMENCLATURE

RAPPELS DE COURS.

Introduction.

Afin d'éviter de donner à chaque nouvelle molécule, un nom arbitraire et pour adopter un même langage de nomenclature, certaines règles de nomenclature sont adoptées qui sont applicables à la plupart des composés organiques portant des fonctions simples.

Le nom d'un composé organique est composé de trois parties : une partie centrale correspondant à la chaîne principale, des préfixes correspondant aux substituants et aux fonctions non principales et un suffixe correspondant à la fonction principale. Il faut ajouter aussi un système de numérotation déterminant l'indice de position des substituants et des groupements fonctionnels.

1°) Chaîne carbonée linéaire ou cyclique.

Il faut d'abord déterminer la chaîne la plus longue à laquelle correspondent les préfixes :

1 C : méth	2 C : éth	3 C : prop	4 C : but	5 C : pent
6 C : hex	7 C : hept	8 C : oct	9 C : non	10 C : déc

* Chaînes cycliques :

Si la chaîne est cyclique, on fait précéder le nom de la chaîne principale par le préfixe : **Cyclo**

Exemple



cyclopropane



cyclopentane

* Chaînes saturées :

Si la chaîne est saturée, le nom se termine par le suffixe **ane** (composé saturé ou alcane).

* Chaînes insaturées :

- Si la chaîne possède une double liaison $C=C$, le suffixe est : **ène**. (composé insaturé ou éthylénique) :

- Si la chaîne possède une triple liaison $C\equiv C$, le suffixe est : **yne**. (composé acétylénique)

2°) Substituants.

Les substituants sont indiqués par des préfixes.

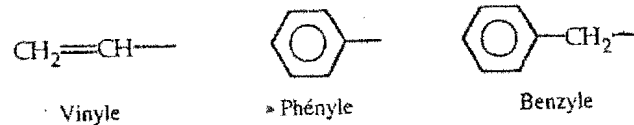
a) **Radicaux** : Le nom d'un radical dérive du nom d'un composé de même nombre de carbones, avec la terminaison **yle** :

Exemple :

Composé	Radical
CH_4 méthane	CH_3- méthyle
CH_3CH_3 éthane	CH_3CH_2- éthyle

Il y a quelques noms de radicaux qui ne suivent pas la règle (noms usuels) :

Exemple :



b) **Autres substituants** : Cl : Chloro

Br : Bromo

I : Iodo

La numérotation est effectuée dans le sens qui donne aux substituants une somme d'indices la plus faible.

3°) Groupements fonctionnels.

Fonction principale : la plus oxydée.

- Une fonction est dite principale par rapport à une autre lorsque le carbone fonctionnel a le nombre d'oxydation le plus grand.

- La numérotation des atomes de carbone est effectuée de façon que cette fonction ait l'indice le plus faible possible.

- La fonction est désignée par les suffixes suivants, présentés par ordre décroissant du nombre d'oxydation :

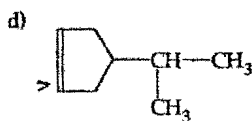
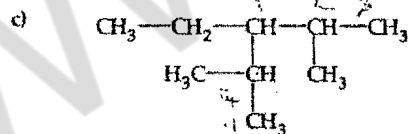
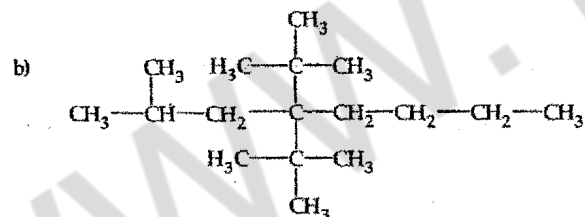
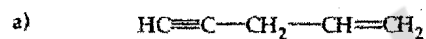
Fonction	suffixe	Fonction	suffixe
- COOH	oïque (acide)	- CO -	one (cétone)
- COOM	oate de M (sel)	- NH ₂	amine
- COOR	oate R (ester)	- OH	ol (alcool)
- CHO	al (aldéhyde)	- C ≡ N	nitrile

Si la fonction n'est pas principale (secondaire), elle sera désignée par un préfixe. S'il y a plusieurs fonctions secondaires, elles seront classées par ordre alphabétique :

- CHO : formyl	- OH : hydroxy
- CO - : oxo	- R : alkyl (méthyl...)
- CN : cyano	- OR : alcoxy (éther)
- NO ₂ : nitro etc...	

EXERCICE N°1

Donner le nom systématique de chacun des composés suivants :



SOLUTION :

a) pent-1-én-4-yne.

(Règle : si la somme des indices est la même quelque soit le sens de numérotation, on affecte les indices les plus faibles aux doubles liaisons)

b) 2-méthyl-4,4-ditertiobutyloctane.

c) 3-isopropyl-2-méthylpentane.

d) 4-isopropylcyclopentène.

EXERCICE N°2

Ecrire les formules semi-développées des composés suivants :

a) 2,3,5-triméthylhexane.

b) 5-méthyl-4-propylnonane.

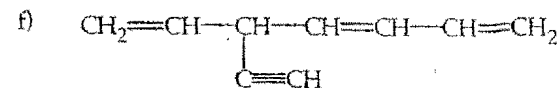
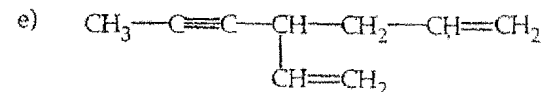
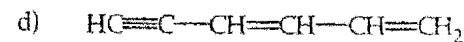
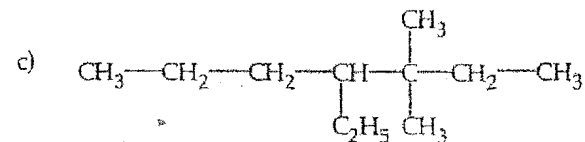
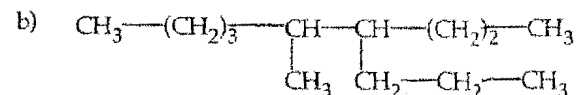
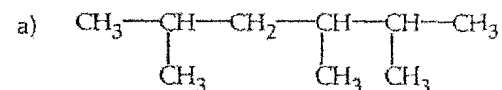
c) 4-éthyl-3,3-diméthylheptane.

d) hexa-1,3-diène-5-yne.

e) 4-vinylhept-6-én-2-yne.

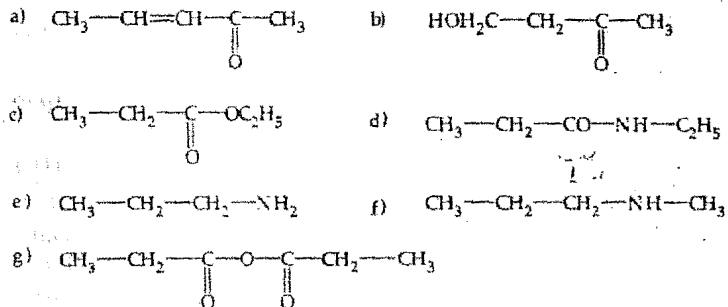
f) 3-éthynylhepta-1,4,6-triène.

SOLUTION :



EXERCICE N°3

Donner le nom des composés suivants :



SOLUTION :

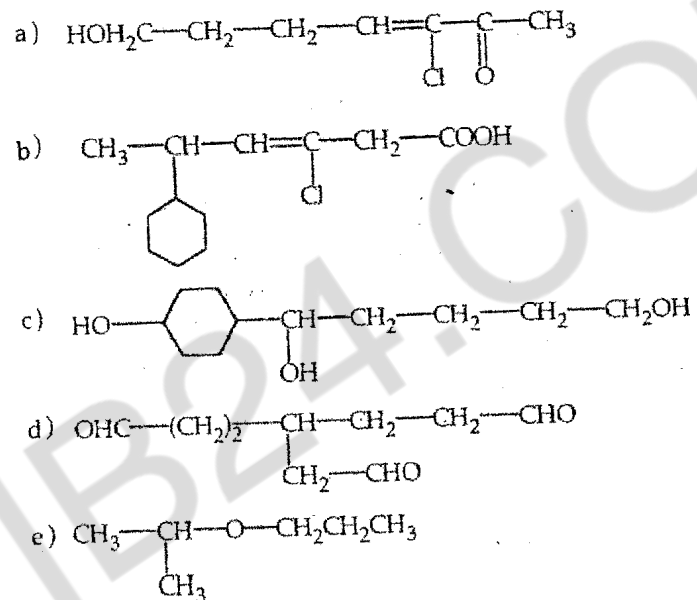
- a) pent-3-én-2-one.
 b) 4-hydroxybutan-2-one.
 c) propanoate d'éthyle.
 d) N-éthylpropanamide.
 e) propylamine.
 f) méthylpropylamine.
 g) anhydride propanoïque (oxyde de propanoyle).

EXERCICE N°4

Ecrire les formules semi-développées des composés suivants :

- a) 3-chloro-7-hydroxyhept-3-én-2-one.
 b) acide 3-chloro-5-cyclohexylhex-3-énoïque.
 c) 1-(4'-hydroxycyclohexyl)pentane-1,5-diol.
 d) 4-formylméthylheptane-1,7-diol.
 e) isopropoxypropane.

SOLUTION :

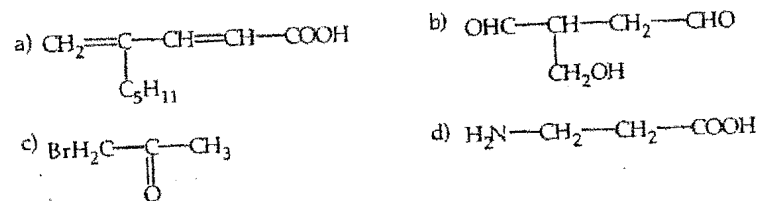


EXERCICE N°5

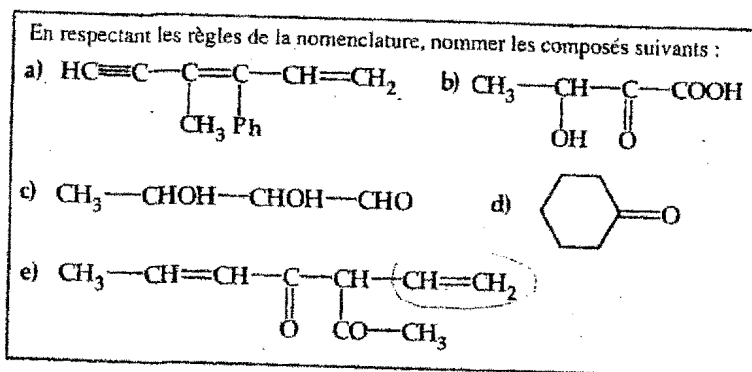
Donner les formules semi-développées des composés suivants :

- a) acide 4-pentylpenta-2,4-diénoïque.
 b) 2-hydroxyméthylbutane-1,4-diol.
 c) bromoacétone.
 d) acide 3-aminopropanoïque.

SOLUTION :



EXERCICE N°6

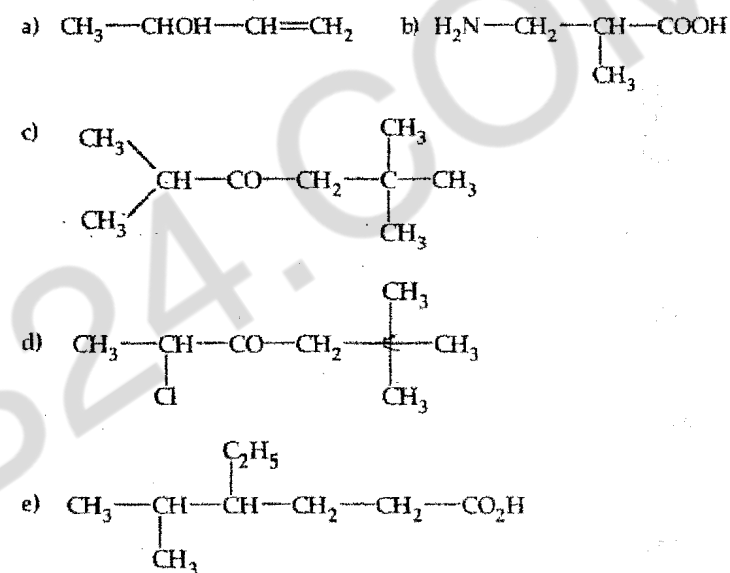


SOLUTION :

- a) 4-méthyl-3-phénylhexa-1,3-diène-5-yne.
 b) acide 3-hydroxy-2-oxobutanoïque.
 c) 2,3-dihydroxybutanal.
 d) cyclohexanone.
 e) 3-vinylhept-5-ène-2,4-dione.

EXERCICE N°7

Donner les noms des composés suivants :

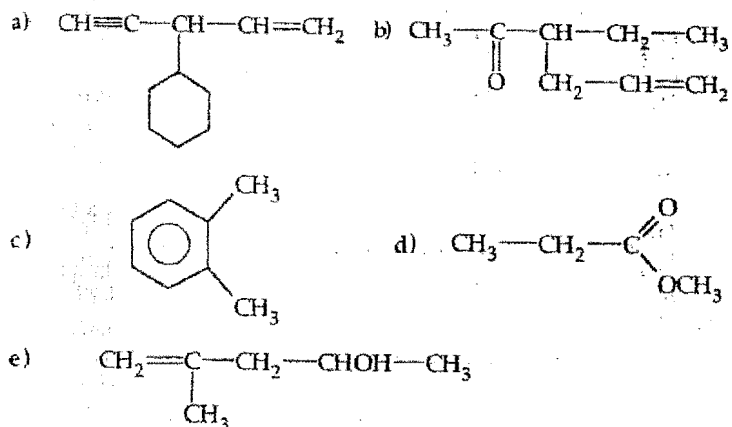


SOLUTION :

- a) but-3-én-2-ol.
 b) acide 3-amino-2-méthylpropanoïque.
 c) isopropyl-néopentyl-cétone (2,5,5-triméthylhexan-3-one).
 d) 2-chloro-5,5-diméthylhexan-3-one.
 e) acide 4-éthyl-5-méthylhexanoïque.
 (ou acide 4-isopropylhexanoïque).

EXERCICE N°8

Donner les noms des composés suivants :

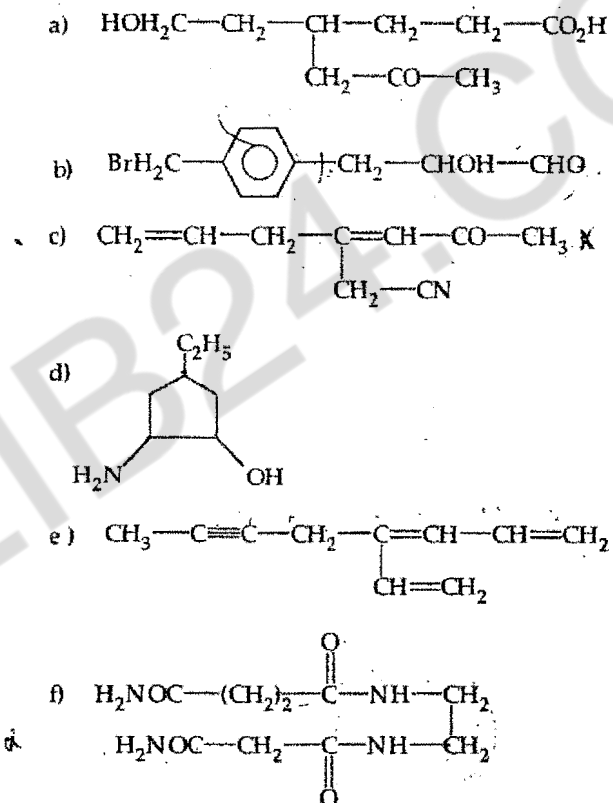


SOLUTION :

- 3-cyclohexylpent-1-én-4-yne.
- 3-éthylhex-5-én-2-one.
- 1,2-diméthylbenzène (ortho-xylène).
- propanoate de méthyle.
- 4-méthylpent-4-én-2-ol.

EXERCICE N°9

Donner les noms systématiques des composés suivants :

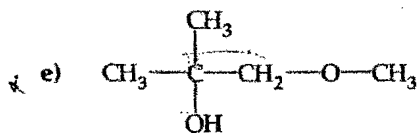
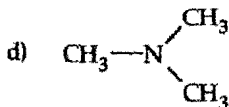
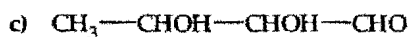
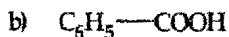
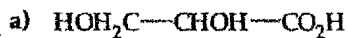


SOLUTION :

- acide 4-[2'-hydroxy éthyl]-6-oxoheptanoïque.
- 3-[p(bromométhyl) phényl]-2-hydroxypropanal.
- 4-cyanoéthylhepta-3,6-dién-2-one.
- 2-amino-4-éthyl cyclopentanol.
- 4-vinylocta-1,3-dién-6-yne.
- 4,7-diaza-3,8-dioxoundécane diamide.

EXERCICE N°10

Nommer les composés suivants :



SOLUTION :

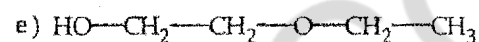
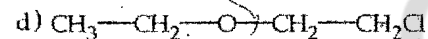
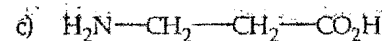
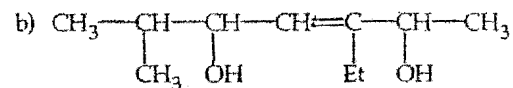
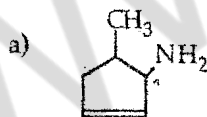
- a) acide 2,3-dihydroxypropanoïque.
 b) acide benzoïque.
 c) 2,3-dihydroxybutanal.
 d) triméthylamine.
 e) 2-méthyl-1-méthoxypropan-2-ol.

EXERCICE N°11

Donner les formules semi-développées des composés suivants :

- a) 5-méthylcyclopent-2-én-1-amine.
 b) 3-éthyl-6-méthylhept-3-ène-2,5-diol.
 c) acide 3-aminopropanoïque.
 d) 1-chloro-2-éthoxyéthane.
 e) 2-éthoxyéthanol.

SOLUTION :

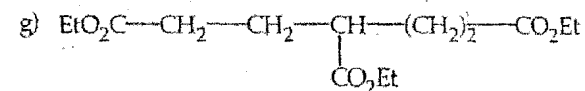
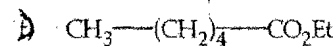
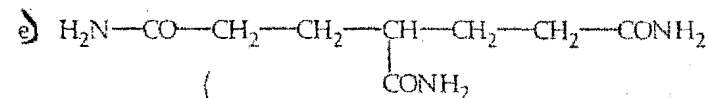
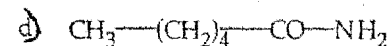
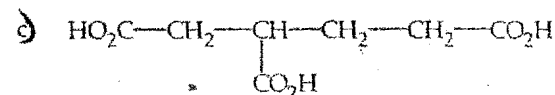
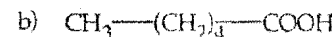
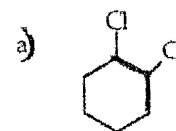


EXERCICE N°12

Donner la structure de chacun des composés :

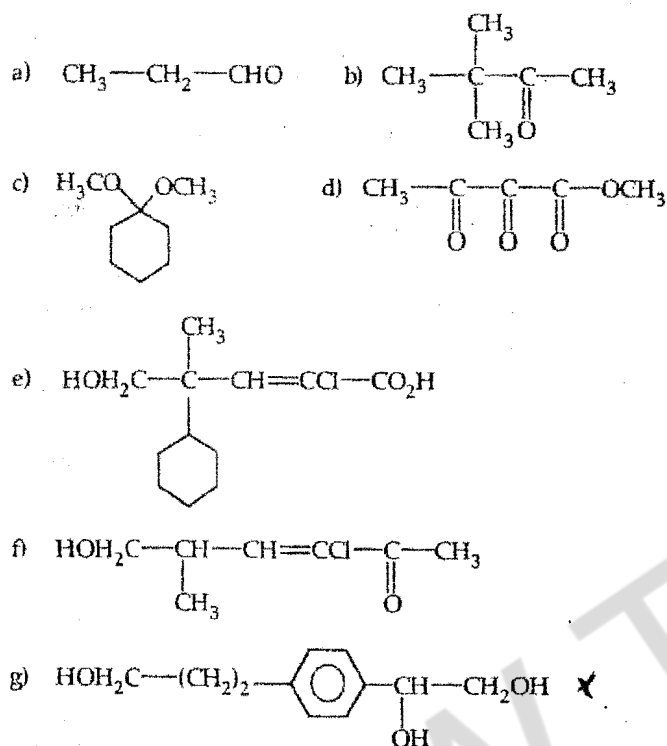
- a) 1,2-dichlorocyclohexane.
 b) acide hexanoïque.
 c) acide butane-1,2,4-tricarboxylique.
 d) hexanamide.
 e) pentane-1,3,5-tricarboxamide.
 f) hexanoate d'éthyle.
 g) pentane-1,3,5-tricarboxylate de triéthyle.

SOLUTION :



EXERCICE N°13

En respectant les règles de nomenclature systématique, donner le nom de chacun des composés suivants :



SOLUTION :

- propanal.
- 3,3-diméthylbutan-2-one.
- 1,1-diméthoxycyclohexane.
- 2,3-dioxobutanoate de méthyle.
- acide 2-chloro-4-cyclohexyl-5-hydroxy-4-méthylpent-2-énoïque.
- 3-chloro-6-hydroxy-5-méthylhex-3-én-2-one.
- 1-p-(3'-hydroxypropyl) phényléthane-1,2-diol.
(Règle : la chaîne principale est celle qui porte deux OH c'est-à-dire le maximum de fonctions).

Chapitre III

ISOMERIE PLANE

RAPPELS DE COURS

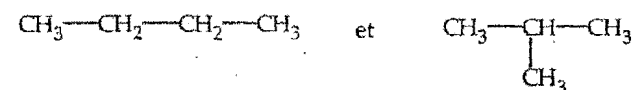
Dans le cadre de l'isométrie plane, on considère que la formule plane suffit pour distinguer deux molécules isomères.

Cette isométrie est divisée en :

a) Isométrie de squelette

Deux isomères de squelette ont le même nombre d'atomes de carbone, mais des squelettes différents :

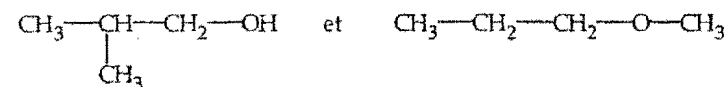
Exemple :



b) Isométrie de fonction

Deux isomères de fonction n'ont en commun que leur formule brute. Ayant des fonctions différentes, leurs propriétés physiques et chimiques sont différentes :

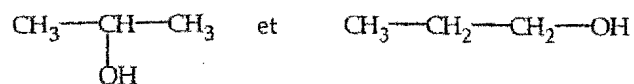
Exemple :



c) Isométrie de position

Deux isomères de position ont la même formule brute, la même fonction et le même squelette carboné, ils ne diffèrent que par la position de la fonction sur la chaîne carbonée.

Exemple :



d) Tautomérie

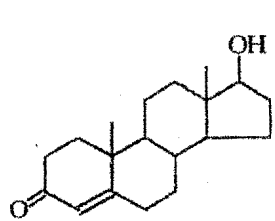
Deux tautomères sont deux isomères de fonction qui existent en équilibre chimique.

Exemple :

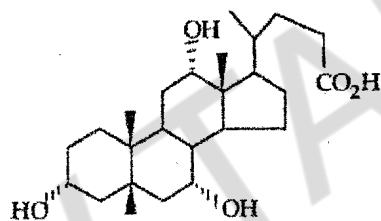


EXERCICE N°1

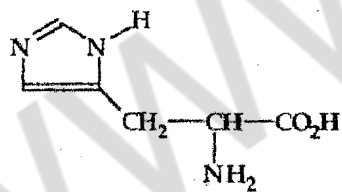
Identifier les différents groupements fonctionnels des composés suivants :



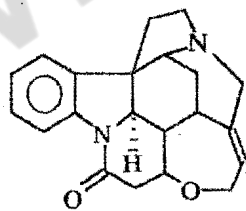
Testostérone



Acide cholique



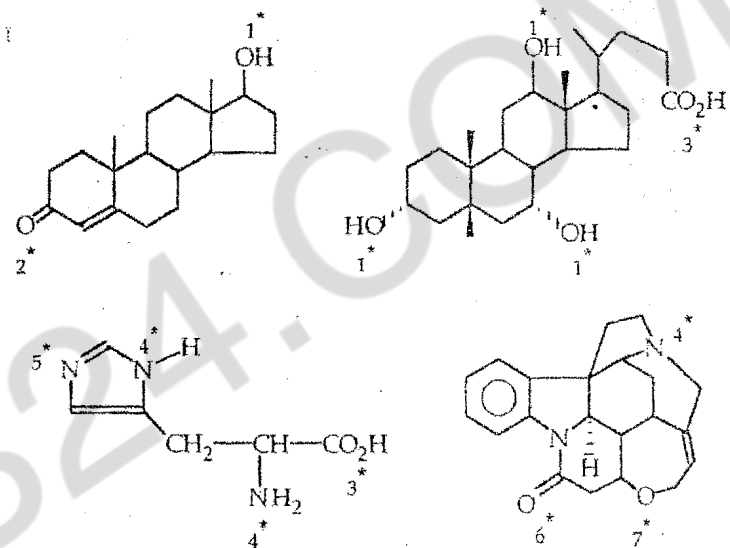
Histidine



Strychnine (poison violent)

SOLUTION :

Les groupements fonctionnels sont désignés par des astérisques *.



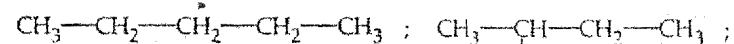
1* = alcool ; 2* = cétone ; 3* = acide ; 4* = amine ; 5* = imine ; 6* = amide ; 7* = éther.

EXERCICE N°2

Donner les différents isomères du pentane C_5H_{12} .

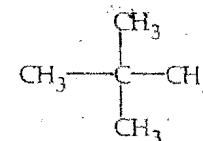
SOLUTION :

Pour le pentane on a trois isomères de squelette de formule brute C_5H_{12} .



n-pentane

2-méthylbutane
ou (isopentane)



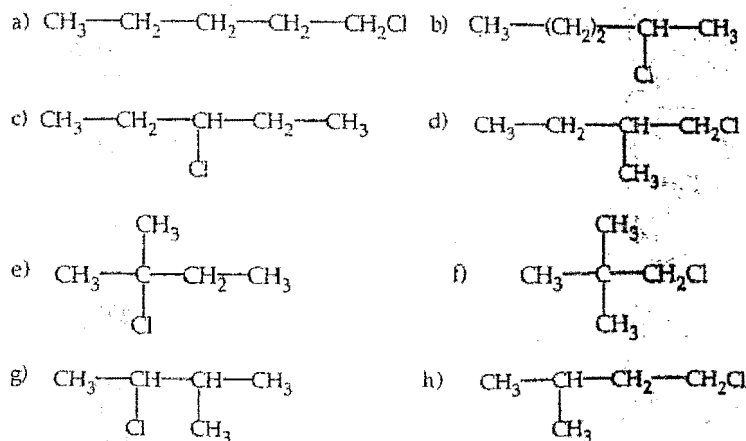
2,2-diméthylpropane ou (néopentane)

EXERCICE N°3

Ecrire et donner les noms des isomères du monochloroalcane en C_5 .

SOLUTION :

Le monochloroalcane en C_5 ne peut être que $C_5H_{11}Cl$:



etc...

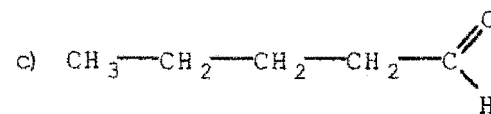
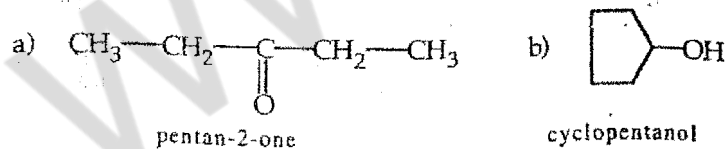
Les noms :

- a) 1-chloropentane. e) 2-chloro-2-méthylbutane.
 b) 2-chloropentane. f) 1-chloro-2,2-diméthylpropane.
 c) 3-chloropentane. g) 2-chloro-3-méthylbutane.
 d) 1-chloro-2-méthylbutane. h) 1-chloro-3-méthylbutane.

EXERCICE N°4

Donner trois isomères de fonction correspondant à la formule brute : $C_5H_{10}O$

SOLUTION :



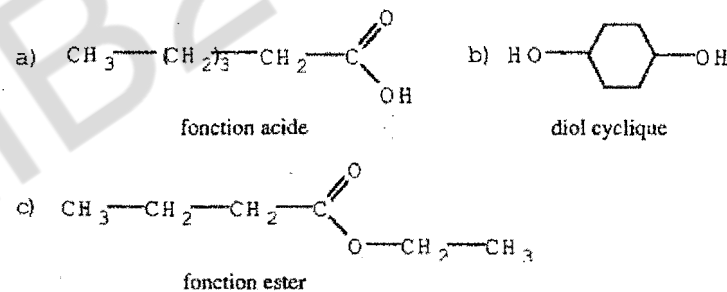
pentanal

EXERCICE N°5

Quels sont les isomères de fonction correspondant à la formule brute $C_6H_{12}O_2$? Pour chaque isomère, quels sont les isomères de squelette et les isomères de position correspondants ?

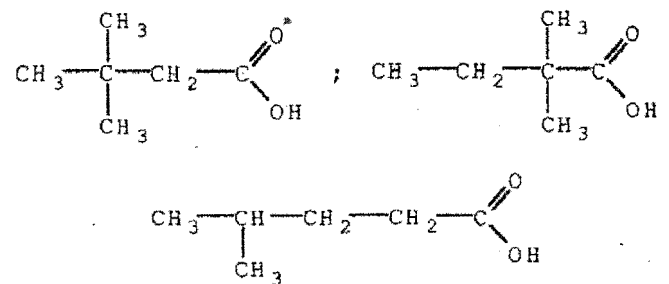
SOLUTION :

Les isomères de fonction :

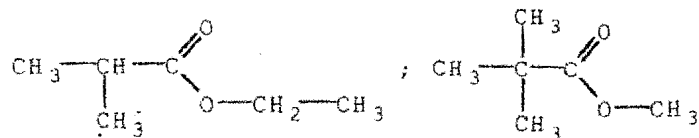


Pour chaque isomère de fonction, il y a des isomères de squelette et de position qui lui correspondent :

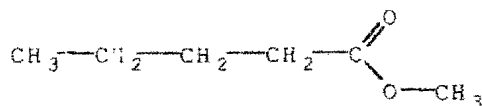
* Pour (a) : on n'a que des isomères de squelette, car la fonction acide est toujours terminale :



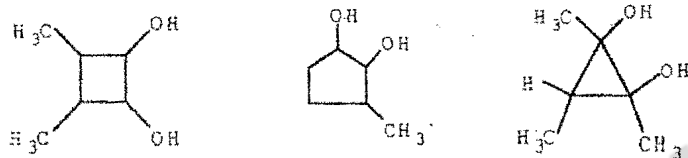
* Pour (b) : - les isomères de squelette sont :



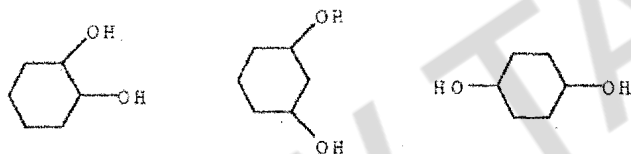
- l'isomère de position est :



* Pour (c) : - les isomères de squelette sont :



- les isomères de position sont :



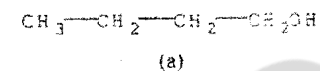
EXERCICE N°6

Rechercher les isomères correspondant à la formule brute C₄H₁₀O.
Les classer en isomères de squelette, de fonction et de position.

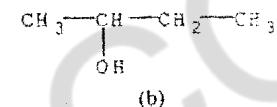
SOLUTION :

Le composé est saturé (le degré d'insaturation = 0), seules les fonctions alcools et éthers sont possibles :

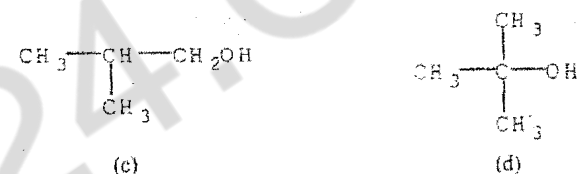
* Alcools :



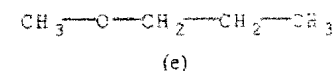
L'isomère de position est :



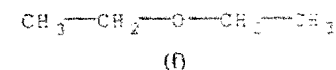
Les isomères de squelette sont :



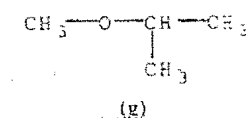
* Ethers :



L'isomère de position est :



Le seul isomère de squelette est :



En résumé, on peut écrire les différentes relations entre les différents composés :

- Les couples (a,c) ; (a,d) ; (c,g) ; (c,d) ; (e,g) sont isomères de squelette.
- Les couples (a,e) ; (a,f) ; (a,g) ; (b,e) ; (b,f) ; (b,g) etc... sont isomères de fonction.
- Les couples (a,b) et (e,f) sont des isomères de position.

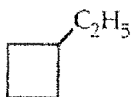
EXERCICE N°7

Ecrire les isomères des carbures cyclaniques de formule brute C₆H₁₂, ainsi que leurs noms systématiques.

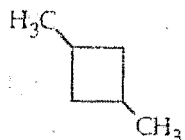
SOLUTION :



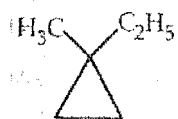
cyclohexane



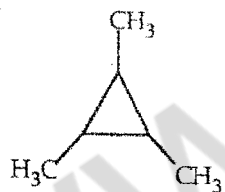
éthylcyclobutane



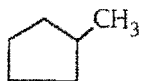
1,3 - diméthylcyclobutane



1 - éthyl - 1 - méthylcyclopropane



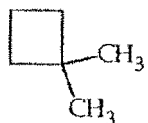
1,2,3 - triméthylcyclopropane



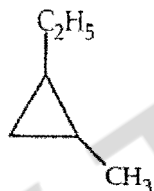
méthylcyclopentane



1,2 - diméthylcyclobutane



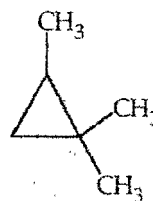
1,1 - diméthylcyclobutane



1 - éthyl - 2 - méthylcyclopropane



n - propylcyclopropane



1,1,2 - triméthylcyclopropane



isopropylcyclopropane

Chapitre IV

MODES DE REPRESENTATION DES MOLECULES

RAPPELS DE COURS

En général, on ne peut présenter une molécule que de trois façons :

1°) Représentation en Projective.

Le plan de projection est le plan de la feuille. La liaison située dans le plan de la feuille est dessinée avec un trait normal, celle située en avant, avec un triangle gras et celle en arrière avec un triangle pointillé.

Le carbone hybridé sp^3 donne 4 liaisons :

- * deux liaisons dans le plan,
- * une liaison devant le plan,
- * une liaison derrière le plan.

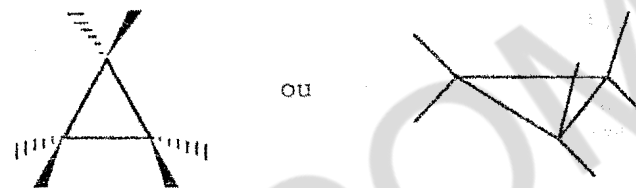
Exemple :

molécule à deux atomes de carbone hybridés sp^3 :



Cas du cyclopropane.

Les cycles contenant trois atomes de carbone sont de géométrie plane, mais les atomes d'hydrogène ou les substituants sont hors du plan.



Cas du cyclohexane.

Pour le cyclohexane, le cycle n'est pas plan, et peut prendre une infinité de conformations différentes. La conformation la plus stable est la conformation chaise :

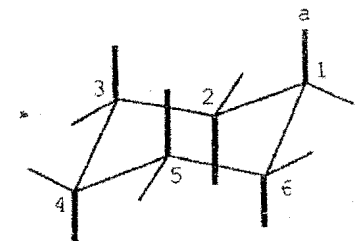
Le cycle n'est pas plan, mais on peut dessiner un plan moyen du cycle, c'est le plan qui passe par le milieu des six liaisons C—C.

Trois des atomes de carbone sont au dessus de ce plan (1, 3 et 5) et trois sont en dessous (2, 4 et 6).

Chaque carbone du cycle est lié à deux atomes d'hydrogène. Les liaisons C—H se répartissent en deux classes :

1°) Six liaisons sont parallèles à l'axe de symétrie du cycle on les appelle liaisons axiales (a), trois de ces liaisons sont orientées vers le bas par rapport au plan moyen et trois sont dirigées vers le haut par rapport au même plan.

2°) Six liaisons sont voisines du plan moyen, on les appelle liaisons équatoriales (e). Trois d'entre elles sont dirigées vers le dessus du plan moyen, et les trois autres vers le dessous.



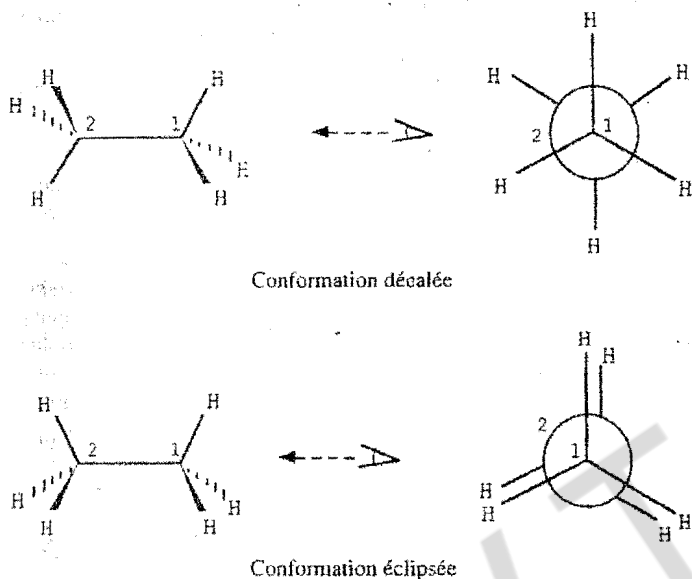
a = liaison axiale ; e = liaison équatoriale.

Pour un même carbone ; si la liaison axiale est au dessus du plan moyen, la liaison équatoriale est en dessous de ce même plan.

2°) Projection de Newman

La molécule est observée selon l'axe d'une liaison C — C, le premier carbone rencontré est représenté par un point, le second qui est caché derrière le premier, est représenté par un cercle. Selon les positions relatives des atomes liés à chaque carbone, on aura plusieurs conformations dont deux sont distinguées :

Exemple : la molécule d'éthane : $\text{CH}_3\text{—CH}_3$



3°) Projection de Fischer

La projection de Fischer a pour but de donner des informations sur la distribution spatiale des substituants autour d'un carbone tétrasubstitué par des groupes différents (carbone asymétrique)

Exemple : $\text{CH}_3\text{—CHOH—COOH}$ acide lactique

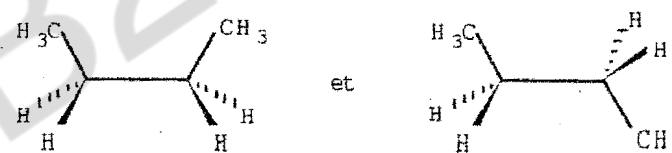
La molécule est orientée de manière à ce que la chaîne la plus longue soit disposée verticalement avec le carbone d'indice le plus faible, selon la règle de nomenclature, du côté supérieur. Tout ce qui est sur la verticale est derrière le plan. Les substituants sont donc en position horizontale. Tout ce qui est sur l'horizontale est dirigé vers l'avant du plan (ou vers l'observateur).



Isomérisme conformationnelle.

Deux isomères de conformation sont deux représentations instantanées de la molécule ne différant que par une simple rotation autour d'une liaison carbone-carbone ; la barrière d'énergie étant faible entre les différentes dispositions, la rotation est presque libre autour d'une liaison simple C — C.

Exemple



a) La molécule d'éthane.

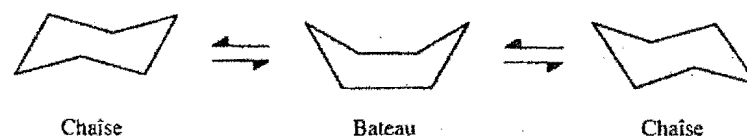
Il existe deux conformations particulières correspondant à un angle α de rotation d'un carbone par rapport à l'autre égal à :

- 1°) $\alpha = 0^\circ ; 120^\circ \text{ et } 240^\circ$ (conformation éclipsée)
 2°) $\alpha = 60^\circ ; 180^\circ \text{ et } 300^\circ$ (conformation décalée)

La conformation décalée est la plus stable, mais la différence d'énergie entre une conformation décalée et une éclipsée n'est que de l'ordre de 3 Kcal/mol, ce qui explique la facilité de passage de l'une à l'autre.

b) cyclohexane.

Le cyclohexane n'est pas plan : Il se trouve sous trois conformations sans aucune tension angulaire.

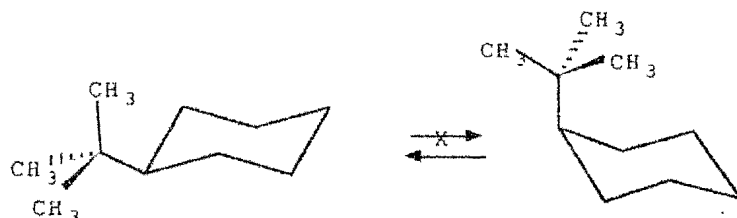


Les deux formes "chaise" sont les plus stables.

c) *cyclohexane monosubstitué* : le méthylcyclohexane.

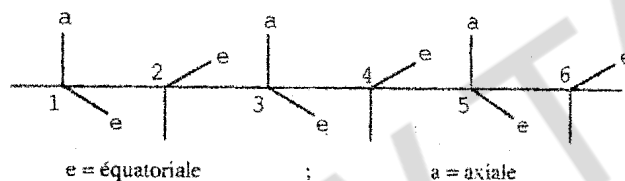
Le conformère le plus stable est celui dans lequel le méthyle est en position équatoriale, car dans cette position, il n'y a aucune interaction entre le groupe méthyle et les autres atomes d'hydrogène.

Sachant que l'inversion du cyclohexane fait passer toutes les liaisons axiales en équatoriales et vice-versa, cette inversion sera d'autant plus difficile que le cyclohexane sera substitué sur les liaisons équatoriales. Il peut y avoir blocage de l'inversion de conformation du cyclohexane si le substituant est volumineux, tel que le tertibutyle :



Si le cyclohexane est disubstitué, on serait amené à parler des configurations *Cis*, *Trans*.

Le schéma suivant montre les différentes possibilités :



Deux substituants se trouvant du même côté par rapport au plan moyen du cycle sont *Cis*, s'ils sont de part et d'autre par rapport au plan moyen ils sont *Trans*.

Exemple : le 1,2-diméthylcyclohexane :

Position des méthyles :	1,2	1,3	1,4
Isomérisme <i>Cis</i>	(a,e) ; (e,a)	(a,a) ; (e,e)	(a,e) ; (e,a)
Isomérisme <i>Trans</i>	(a,a) ; (e,e)	(a,e) ; (e,a)	(a,a) ; (e,e)

Isomérisme de configurationnelle

Deux isomères de configuration sont deux isomères isolables, la barrière d'énergie entre eux étant importante, le passage de l'un à l'autre nécessite la rupture d'une ou plusieurs liaisons.

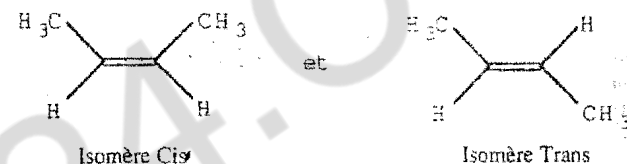
Dans cette isomérisme on distingue :

a) *Isomérisme géométrique* :

Liée à l'existence d'une liaison π . En effet, la double liaison empêche la libre rotation, ce qui fait qu'on distingue deux stéréoisomères par rapport au plan de la double liaison :

Exemple :

le but-2-ène : Les deux stéréoisomères correspondants sont :



Isomérisme Z, E.

Si les groupes liés aux carbones éthyléniques sont différents, on détermine pour chaque carbone éthylénique le groupe prioritaire (selon le numéro atomique Z). Si les deux groupes prioritaires sont du même côté par rapport au plan de la double liaison, le stéréoisomère est dit : (Z) (Zusammen), si dans l'autre cas, il est (E) (Entgegen).

b) *Isomérisme optique* : (Enantiomérisme)

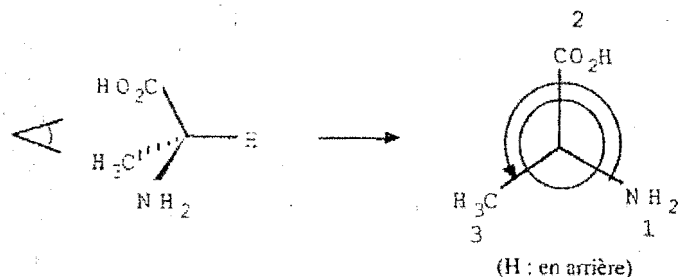
* **Pouvoir rotatoire spécifique** : Une substance est optiquement active si elle est capable de dévier le plan de polarisation de la lumière polarisée d'un angle α , cette substance possède donc une activité optique.

Si $\alpha > 0$ (déviation dans le sens des aiguilles d'une montre), la molécule est *dextrogyre* (d) ou (+).

Si $\alpha < 0$ (déviation dans le sens contraire), la molécule est *lévogyre* (l) ou (-).

* **Configuration absolue d'un carbone asymétrique** :

Pour lire la configuration absolue R ou S d'un carbone asymétrique noté C* (renfermant quatre substituants différents), on fait un classement séquentiel selon Cahn, Ingold et Prelog des quatre substituants, puis on regarde la molécule suivant l'axe de la liaison C* vers le substituant classé dernier. Si l'ordre de préséance est lu dans le sens des aiguilles d'une montre, la configuration est Rectus (R), si c'est l'inverse, la configuration est donc Sinister (S).



La configuration absolue est donc S.

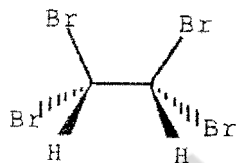
EXERCICE N°1

Dessiner les conformères éclipsés et décalés du 1,1,2,2-tétrabromoéthane, en représentation projective et en projection de Newman. Discuter brièvement de la stabilité des différentes conformations éclipsées et décalées.

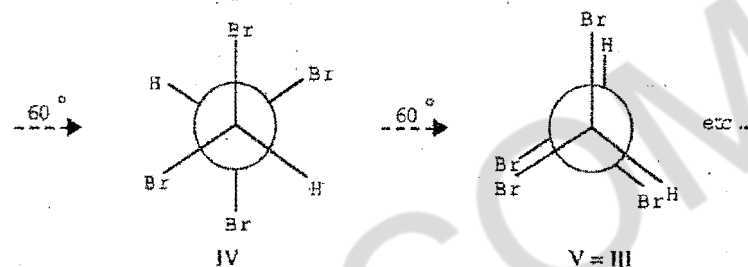
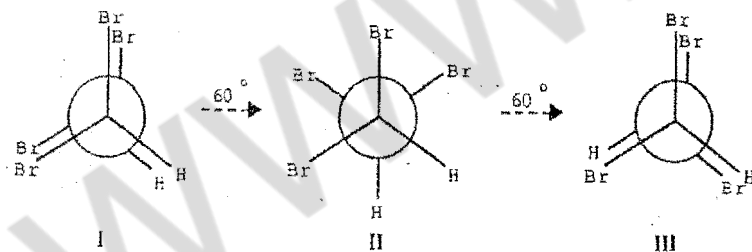
SOLUTION :

Le 1,1,2,2-tétrabromoéthane :

En projective :



En Newman :

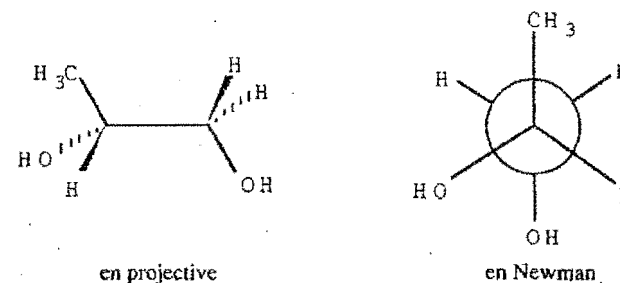


La conformation IV est la plus stable car les groupements les plus volumineux (Br) sont le plus éloignés possible et les interactions entre les différents groupements sont très faibles.

EXERCICE N°2

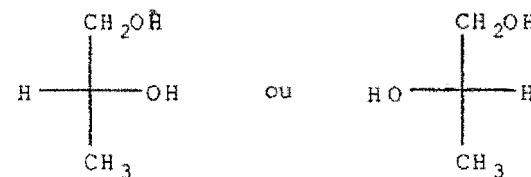
Représenter la molécule suivante : $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$
- En projective, en Newman et en Fischer.

SOLUTION :



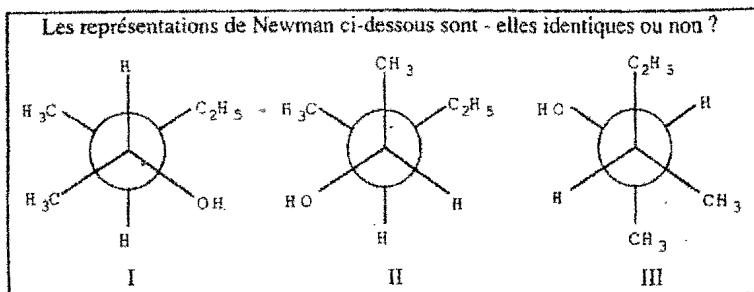
en projective

en Newman,



en Fischer

EXERCICE N°3

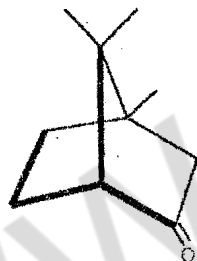


SOLUTION :

On éclipse les groupes CH_3 et C_2H_5 (les deux extrémités de la chaîne) pour les trois isomères, on constate que : I et II sont deux conformations de la même molécule, III est une troisième conformation de I mais la molécule est vue (de l'autre côté) du côté opposé.

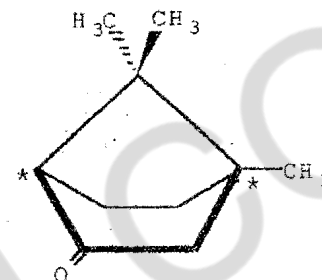
EXERCICE N°4

La vue en perspective ci-dessous représente le camphre. Reconnaître la conformation bateau du cycle à six sommets et reconnaître les carbones asymétriques.



SOLUTION :

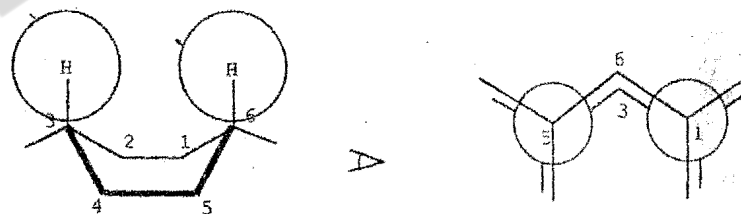
Les carbones asymétriques sont désignés par un astérisque*



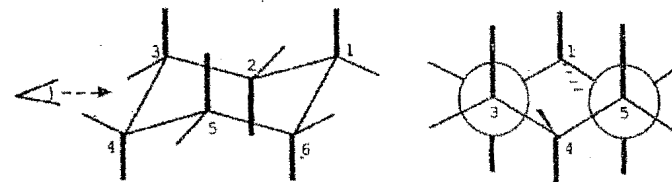
EXERCICE N°5

Montrer, à l'aide d'un schéma, pourquoi la forme chaise du cyclohexane est plus stable que la forme bateau.

SOLUTION :



La conformation bateau est beaucoup moins stable que la conformation chaise car, en Newman, la conformation bateau correspond à une conformation éclipsee, où les liaisons $\text{C}-\text{C}$ et les atomes d'hydrogène sont en face les uns des autres ; il y a donc répulsion électronique et gêne stérique. Par contre dans la conformation chaise, il y a moins d'encombrement stérique entre les atomes d'hydrogène ; et en Newman, cela donne une conformation décalée.



EXERCICE N°6

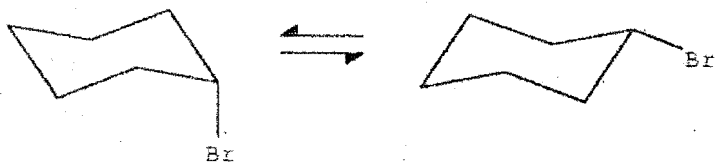
Représenter en perspective et en projection de Newman les stéréoisomères Cis et Trans des composés ci-dessous :

- a) 1 - bromocyclohexane.
b) 3 - tertibutylcyclohexanol.

Déterminer pour chacun d'eux le stéréoisomère le plus stable.

SOLUTION :

a)

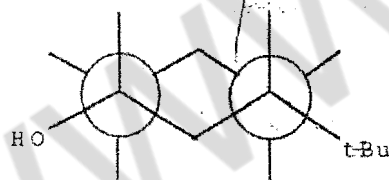


La conformation la plus stable est celle où le brome occupe une position équatoriale.

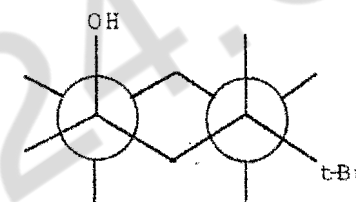
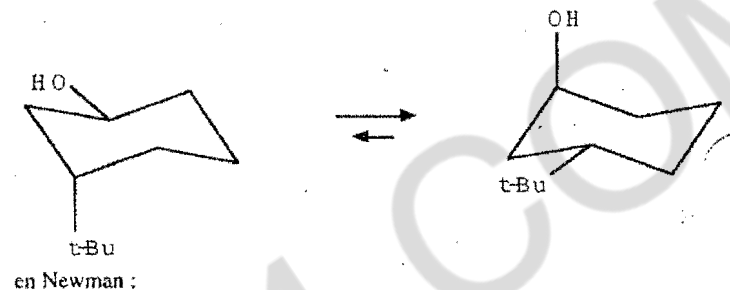
b) La configuration Cis : (a,a) et (e,e)



en Newman, la conformation la plus stable est :



- *trans* configuration Trans : (e,a) et (a,e)



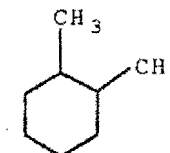
Le tertibutyle est un radical très encombrant lorsqu'il est en position axiale. Il sera alors toujours en position équatoriale. L'équilibre est déplacé seulement dans le sens où le tertibutyle est dans cette position; La conformation Cis (e,e) est donc la plus stable.

EXERCICE N°7

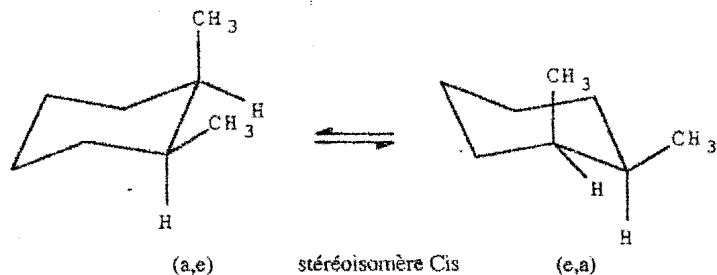
Donner les différentes conformations possibles du 1,2-diméthylcyclohexane.

SOLUTION :

Le 1,2-diméthylcyclohexane est :

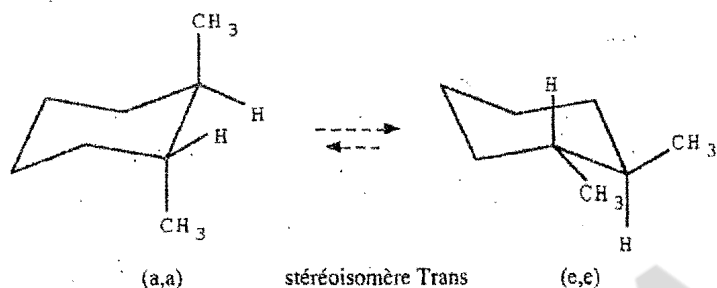


- Si l'un des deux méthyles est en position axiale et l'autre en position équatoriale on aura l'isomère Cis (a,e) ou (e,a).



Les deux conformations sont en équilibre : le méthyle axial devient équatorial et inversement. Ces deux conformations sont de même stabilité.

- Si les deux méthyles sont en position (a, a) ou (e, e), on aura l'isomère Trans :



- L'inversion se fait plus rapidement dans le sens où les deux groupes méthyles sont en position équatoriale, ce qui donne une conformation beaucoup plus stable.

EXERCICE N°8 :

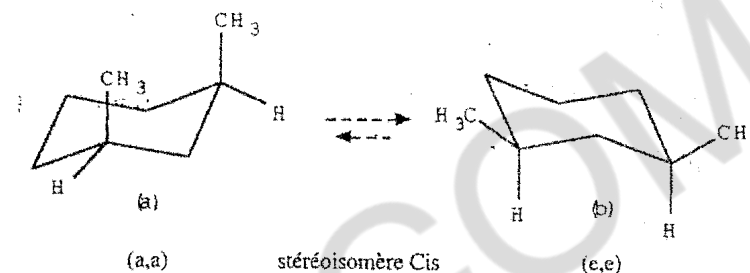
On considère le 1,3-diméthylcyclohexane Cis et Trans.

- Représenter en forme chaise la configuration la plus stable.
- Représenter en Newman cette configuration.
- Quelle configuration serait la plus stable si l'on considérait la molécule de cyclohexane -1,2 - diol ? Expliquer pourquoi.

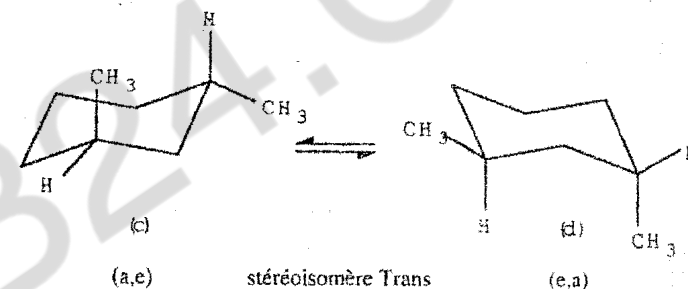
SOLUTION

Soit la molécule du 1,3 - diméthylcyclohexane.

1°) Configuration Cis : les 2 méthyles sont en position (a, a) ou (e, e).



2°) Configuration Trans : les 2 méthyles en position (a, e) ou (e, a).

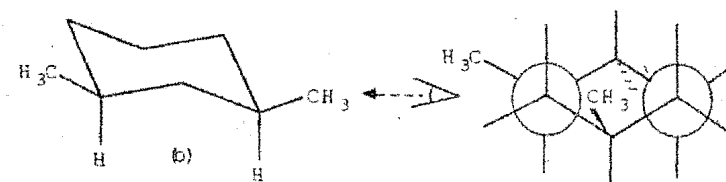


a) * Lorsque les 2 méthyles sont en position axiale-axiale il y aura un maximum de gêne stérique et d'interaction entre eux, (a) est donc la forme la moins stable.

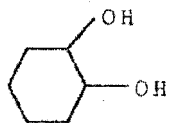
* Dans les 2 formes (c) et (d), un des 2 méthyles est en position axiale, par conséquent, on aura une gêne stérique entre ce méthyle et les 2 hydrogènes en position axiale en face ; les formes (c) et (d) sont de même stabilité et sont plus stables que la forme (a).

* La forme (b) est la plus stable, car les 2 méthyles occupent les positions équatoriales dans lesquelles ils n'entrent en interaction avec aucun autre élément, il n'y a ni interaction, ni gêne stérique.

b) Représentation en Newman de la configuration la plus stable :

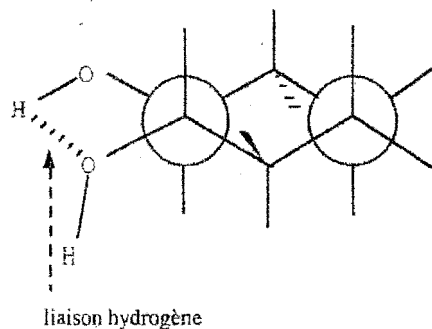


c) Pour le cyclohexane - 1,2 - diol :



- La configuration Cis : c'est la configuration où les 2 groupes (OH) occupent les positions (a,e) ou (e,a).

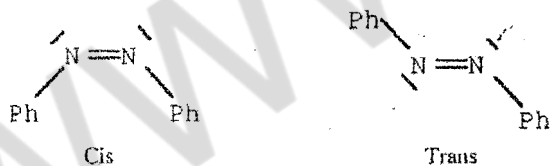
- La configuration Trans : est donnée par les liaisons (a,a) ou (e,e). La conformation la plus stable est donc celle où les groupes (OH) sont les plus dégagés possible et liés par une liaison hydrogène. C'est donc la configuration Trans (e, e).



EXERCICE N°9

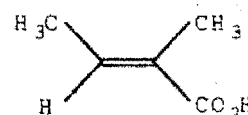
Montrer les isomères Cis et Trans de l'azobenzène de structure :
Ph - N = N - Ph.

SOLUTION :



EXERCICE N°10

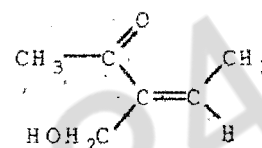
En utilisant la nomenclature de configuration (E, Z), nommer les composés suivants :



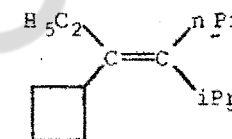
(a)



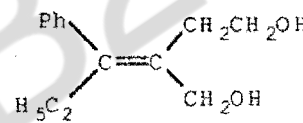
(b)



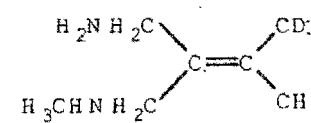
(c)



(d)



(e)



(f)

SOLUTION :

On cherche pour chaque carbone éthylénique le groupe prioritaire en suivant les règles de Cahn, Ingold et Prelog.

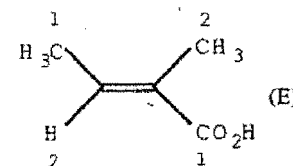
* pour (a) :

le 1^{er} carbone éthylénique : CH₃ est prioritaire sur H (CH₃ > H).

le 2^{ème} carbone éthylénique : CO₂H est prioritaire sur CH₃

(CO₂H > CH₃).

donc la configuration est (E) car les groupes prioritaires se trouvent de part et d'autre du plan de la double liaison :



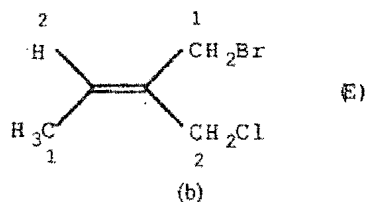
(a)

* pour (b) :

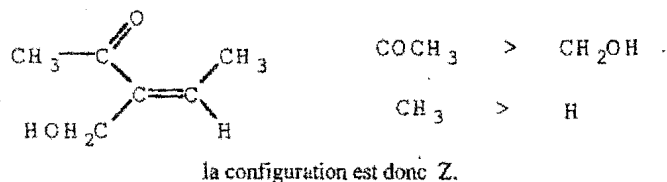
le 1^{er} carbone éthylénique : CH₃ est prioritaire sur H (CH₃ > H).

le 2^{ème} carbone éthylénique : CH₂Br est prioritaire sur CH₂Cl

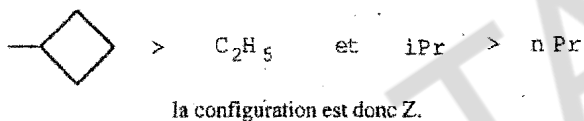
(CH₂Br > CH₂Cl).



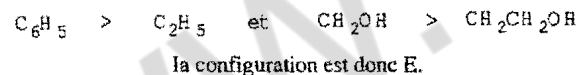
* pour (c) :



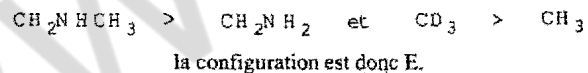
* pour (d) :



* pour (e) :

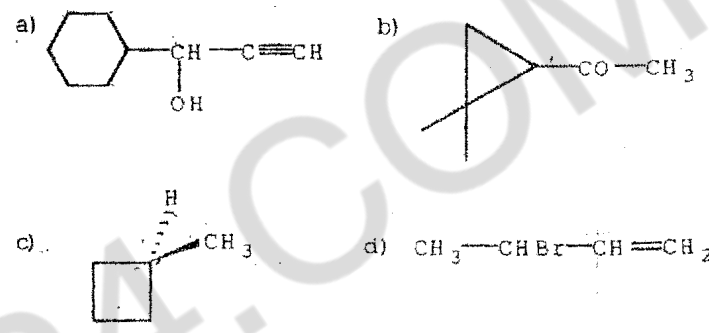


* pour (f) :



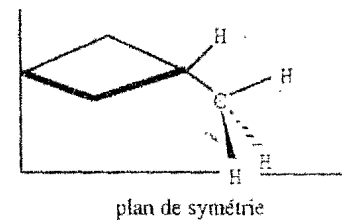
EXERCICE N°11

Les molécules suivantes sont-elles chirales ?



SOLUTION :

Les molécules (a), (b) et (d) contiennent chacune un carbone asymétrique et ne possèdent pas de plan de symétrie elles sont donc chirales. Alors que la molécule (c) possède un plan de symétrie, et par conséquent, elle n'est pas chirale.



EXERCICE N°12

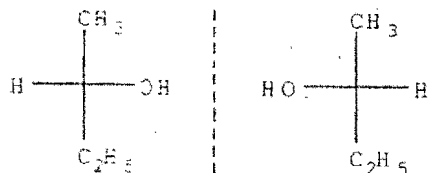
Quels sont, parmi les composés suivants, ceux qui sont optiquement actifs ? Donner le nombre des isomères optiques pour chacun d'eux et les présenter en projection de Fischer.

- HOH₂C—CHOH—CH₂OH
- CH₃—CH₂—CHCl—CH₃
- CH₃—CH₂—CHCl—CHOH—CH₃
- OHC—CHOH—CHOH—CHO

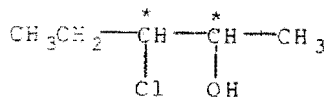
SOLUTION :

(a) est optiquement inactif car il n'y a pas de carbone asymétrique.

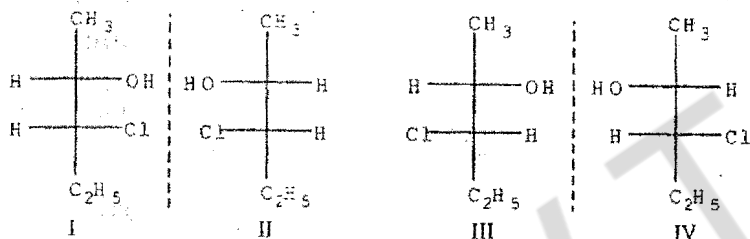
(b) est optiquement actif car il possède un centre asymétrique : il y a donc deux isomères optiques (couple d'énantiomères) représentés en projection de Fischer :



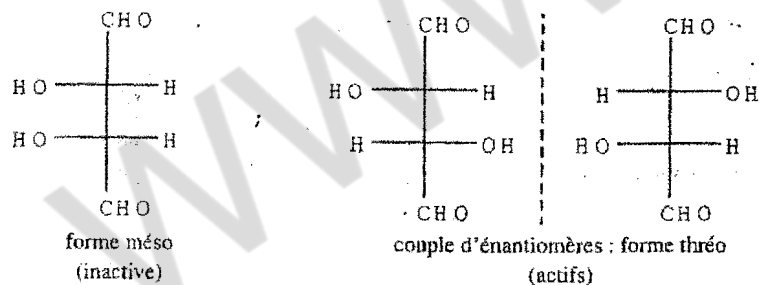
(c) est optiquement actif car il possède 2 carbones asymétriques :



il y a donc quatre stéréoisomères, qui sont présentés ci-dessous par la représentation de Fischer :



(d) est optiquement actif car il y a 2 C* identiquement substitués, cela donne 3 configurations, une configuration méso optiquement inactive et un couple d'énantiomères optiquement actifs :



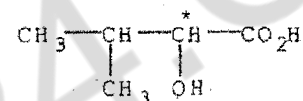
EXERCICE N°13

Donner la représentation de Cram et la projection de Fischer des molécules suivantes :

- 1) Acide 2-hydroxy-3-méthylbutanoïque (R).
- 2) $\text{CH}_3\text{-CHDOH}$ (D deutérium) (R).

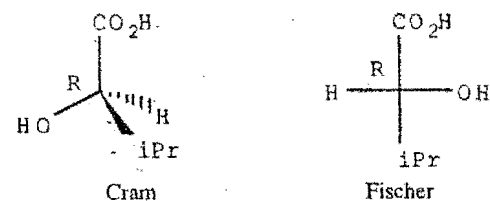
SOLUTION :

1)

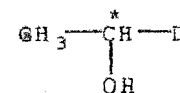


Pour donner la représentation de Cram, on place le substituant classé dernier, sur la liaison qui est en arrière. Les autres substituants sont placés de manière à ce que le sens de présence soit lu dans le sens des aiguilles d'une montre (configuration R) ou l'inverse (configuration S).

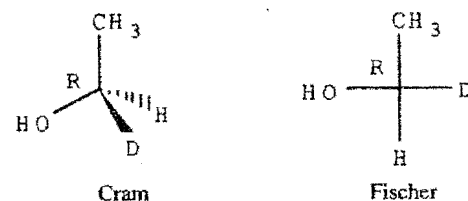
L'ordre de priorité est : $\text{OH} > \text{CO}_2\text{H} > i\text{-Pr} > \text{H}$



2)

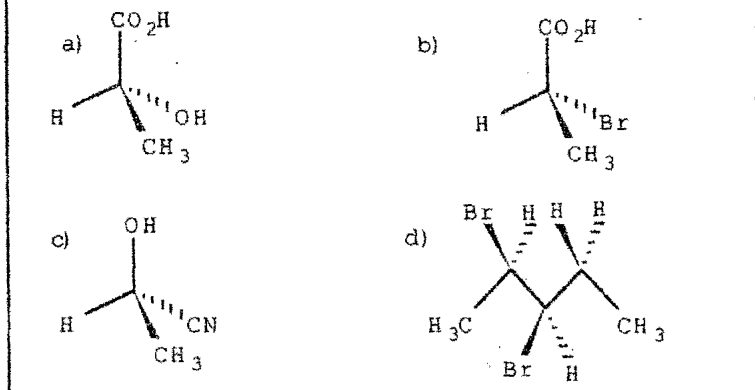


L'ordre de priorité est : $\text{OH} > \text{CH}_3 > \text{D} > \text{H}$



EXERCICE N°14

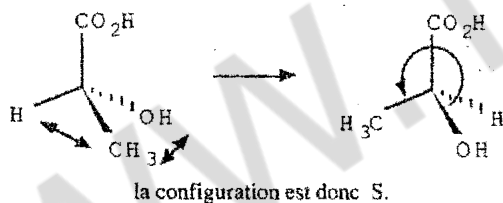
Donner la configuration absolue des carbones asymétriques dans les molécules suivantes :



SOLUTION :

On commence pour chaque molécule, par classer les groupes par ordre de priorité, ensuite on effectue un nombre pair de permutations pour mettre le groupe le moins prioritaire derrière le plan. L'observateur regarde la molécule suivant la liaison liant le carbone asymétrique au groupe le moins prioritaire.

pour a) $\text{OH} > \text{CO}_2\text{H} > \text{CH}_3 > \text{H}$



de même pour :

b) $\text{Br} > \text{CO}_2\text{H} > \text{CH}_3 > \text{H}$ donc la configuration est S.

c) $\text{OH} > \text{CN} > \text{CH}_3 > \text{H}$, la configuration est R.

d) C_2 : $\text{Br} > \text{CHBr} - \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{H}$, la configuration est R.

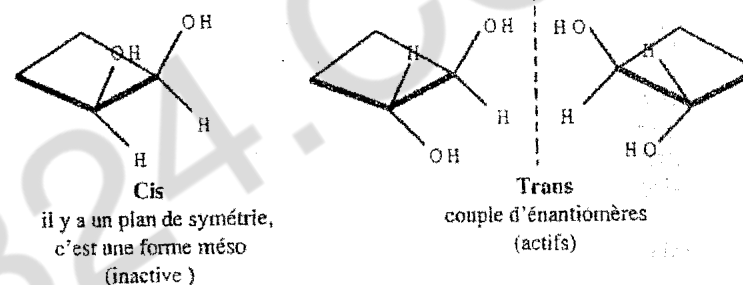
C_3 : $\text{Br} > \text{CHBr} - \text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{H}$ la configuration est R.

EXERCICE N°15

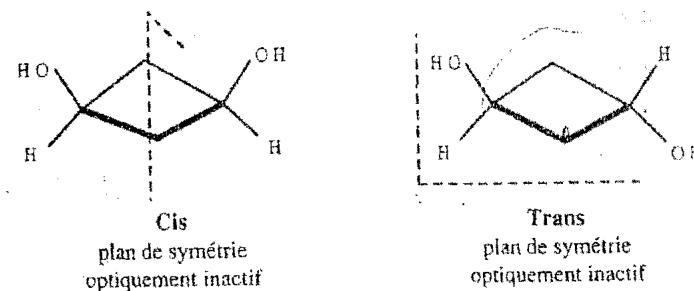
Donner les différents stéréoisomères correspondant aux cyclobutane - 1,2 - et - 1,3 - diol.

SOLUTION :

* Isomère 1, 2 :

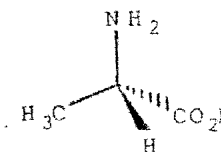


* Isomère 1, 3 :



EXERCICE N°16

Soit la molécule d'alanine représentée ci - dessous :

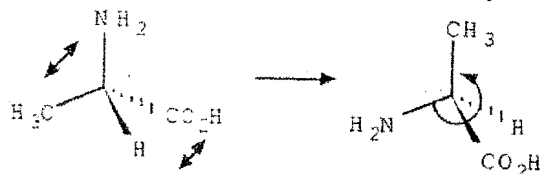


- Quelle est la configuration absolue du carbone asymétrique ?
- Cette molécule appartient-elle à la série D ou L ?

SOLUTION :

- configuration absolue :

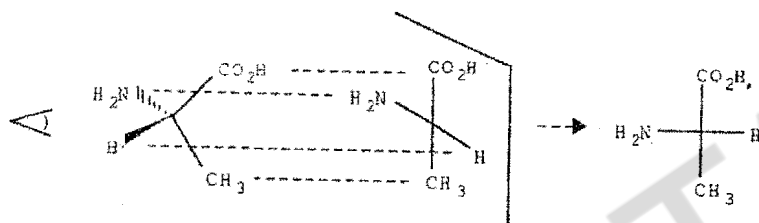
Pour faciliter la lecture de la configuration absolue, on met le substituant classé dernier derrière le plan de la feuille en faisant un nombre pair de permutations :



L'ordre de priorité est : $\text{NH}_2 > \text{CO}_2\text{H} > \text{CH}_3 > \text{H} \implies$ la configuration est S.

- configuration relative :

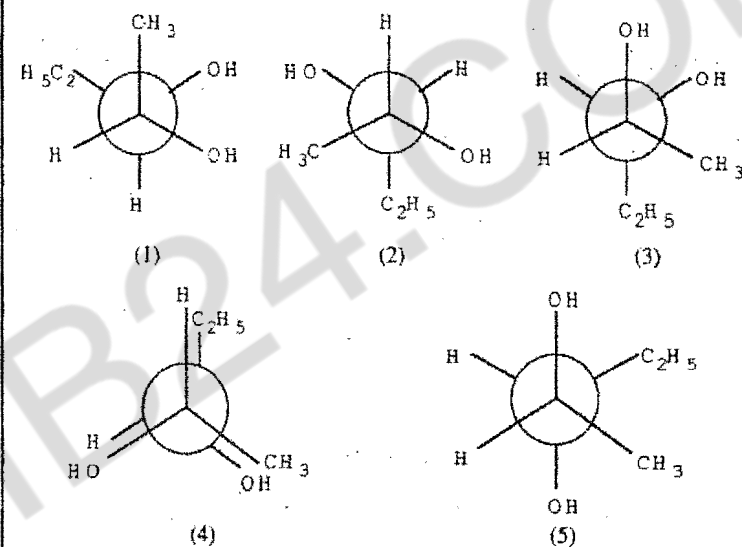
En respectant la représentation correcte de Fischer : La chaîne principale verticale et le substituant d'indice le plus faible (dans la nomenclature systématique) placé en haut de la projection, on aura :



Le groupement NH_2 est à gauche dans la projection de Fischer, la molécule d'alanine appartient donc à la série (L)

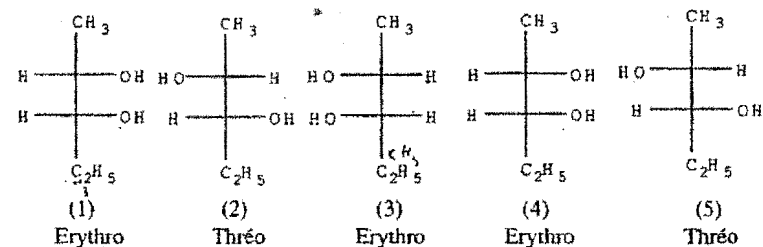
EXERCICE N°17

Préciser la nature et les rapports existant entre les diverses représentations suivantes et donner la représentation de Fischer de chacune d'elles.



SOLUTION :

Dans les représentations en Newman, si on éclipe les deux extrémités de la chaîne, à savoir le groupe CH_3 et le groupe C_2H_5 , on peut trouver les relations stéréochimiques qui existent entre les différents stéréoisomères, cela permet ainsi de passer rapidement à la représentation de Fischer de chaque stéréoisomère. Les représentations de Fischer sont :



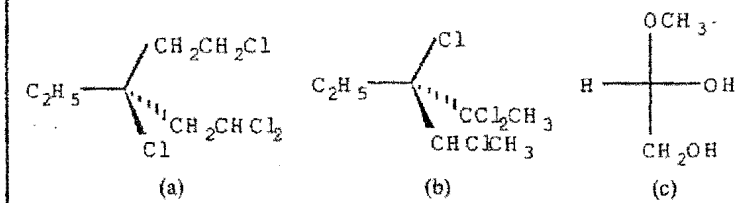
(1 et 2) ; (1 et 5) ; (2 et 3) ; (2 et 4) ; (3 et 5) sont diastéréoisomères.

(1 et 3) ; (3 et 4) sont énantiomères.

(1 et 4) ; (2 et 5) sont conformères (identiques).

EXERCICE N°18

Trouver la configuration absolue (R ou S) des carbones asymétriques dans les molécules suivantes :



SOLUTION :

- a) $\text{Cl} > \text{CH}_2\text{CHCl}_2 > \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} > \text{C}_2\text{H}_5 \implies$ configuration S.
 b) $\text{Cl} > \text{CCl}_2\text{CH}_3 > \text{CHClCH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 \implies$ configuration R.
 c) $\text{OCH}_3 > \text{OH} > \text{CH}_2\text{OH} > \text{H} \implies$ configuration S.

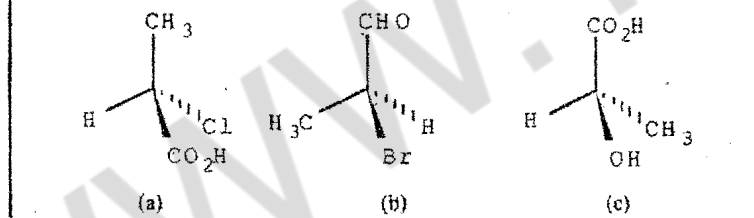
Remarques

* Dans la projection de Fischer, les liaisons horizontales sont au devant du plan de la feuille, les liaisons verticales sont en arrière du même plan.

* Une seule permutation des substituants change la configuration absolue du carbone asymétrique, alors que deux permutations ne la changent pas.

EXERCICE N°19

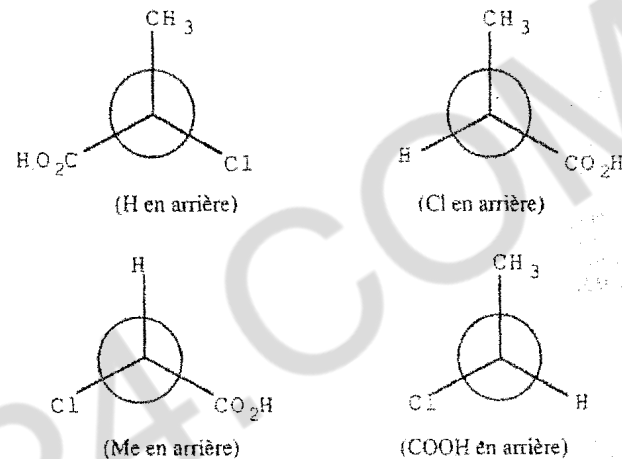
Représenter les composés suivants en projection de Newman et de Fischer. Donner les configurations absolues des carbones asymétriques :



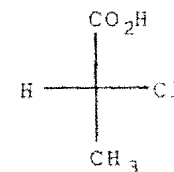
SOLUTION :

composé (a) :

En Newman : selon la position de l'observateur, on peut envisager quatre possibilités de la même molécule :



En Fischer : la chaîne principale est verticale, le carbone d'indice le plus faible est en haut.

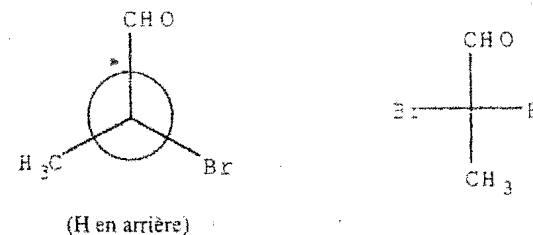


les substituants sont classés par ordre de priorité, cela donne :

$\text{Cl} > \text{CO}_2\text{H} > \text{CH}_3 > \text{H}$

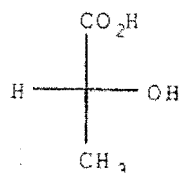
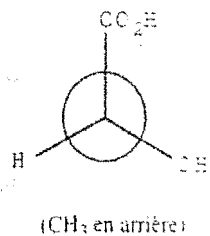
(donc la configuration absolue est R).

composé (b) :



$\text{Br} > \text{CHO} > \text{CH}_3 > \text{H}$, la configuration absolue est S.

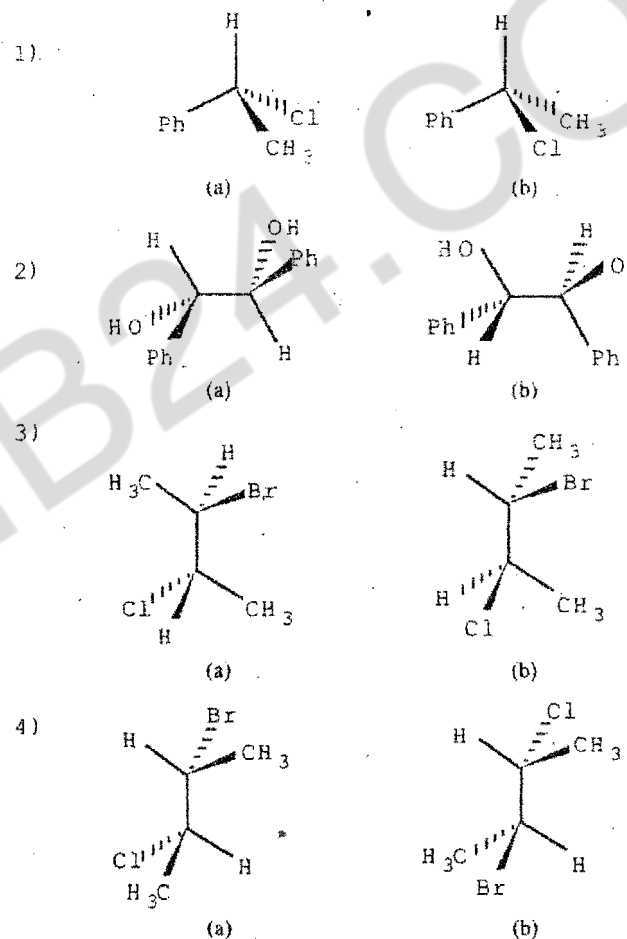
composé (c) :



OH > CO₂H > CH₃ > H.
(la configuration absolue est R).

EXERCICE N°20

Les couples des composés suivants sont-ils conformères, énantiomères ou diastéréoisomères ?



SOLUTION :

Pour trouver la relation stéréochimique entre deux isomères, on peut se baser, soit sur les configurations absolues des carbones asymétriques, soit sur la représentation de Fischer de ces isomères. La comparaison s'effectue entre deux carbones asymétriques identiquement substitués.

- Si on cherche les configurations absolues des carbones asymétriques on trouve :

- couple 1 : (a) est de configuration (R), (b) est de configuration (S) donc (a) et (b) sont énantiomères.

de même pour :

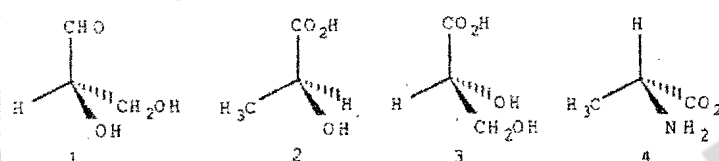
- couple 2 : (a) : (1S, 2S) ; (b) : (1S, 2S) donc conformères.

- couple 3 : (a) : (2R, 3S) ; (b) : (2S, 3R) donc énantiomères.

- couple 4 : (a) : (2R, 3R) ; (b) : (2S, 3R) donc diastéréoisomères.

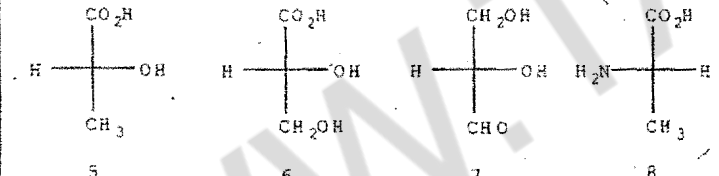
EXERCICE N°21

a) Donner une projection de Fischer du glycéraldéhyde dextrogyre (d) (1), de l'acide lactique (d) (2), de l'acide glycérique (d) (3) et de l'acide 2-aminopropanoïque (l) (4).



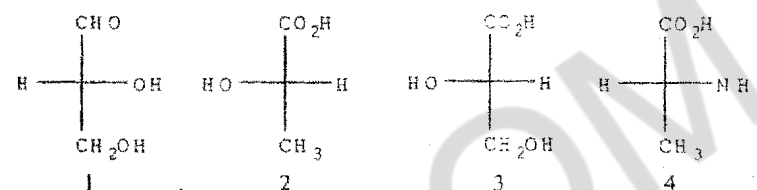
b) Quelles sont les configurations de (1), (2), (3) et (4) dans le système relatif D, L et en nomenclature R, S ?

c) Par comparaison avec la question a), peut-on dire quel est le signe du pouvoir rotatoire spécifique des molécules qui ont pour représentations de Fischer :



SOLUTION :

a) On cherche la représentation de Fischer des composés 1, 2, 3 et 4 suivant les mêmes règles (chaîne la plus longue disposée verticalement et le carbone d'indice le plus faible en haut de la projection). Cela donne :



b) composé	(1)	(2)	(3)	(4)
configuration relative	D	L	L	D
configuration absolue	R	S	S	R

c) On cherche la relation stéréochimique existant entre les composés, on trouve :

* (5) et (2) images l'un de l'autre et non superposables donc énantiomères d'où (5) est lévogyre (l).

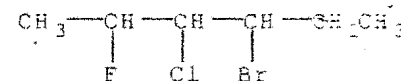
* (6) et (3) images l'un de l'autre et non superposables donc énantiomères d'où (6) est lévogyre (l).

* (8) et (4) images l'un de l'autre et non superposables donc énantiomères d'où (8) est dextrogyre (d).

* (7) et (1) images l'un de l'autre et non superposables donc énantiomères d'où (7) est lévogyre (l).

EXERCICE N°22

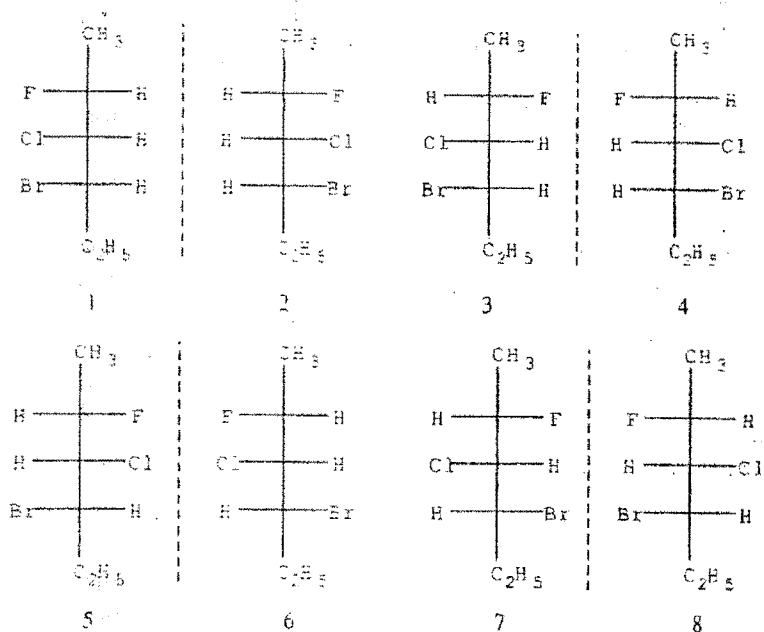
Donner tous les stéréoisomères possibles en projection de Fischer du composé suivant :



Les classer en énantiomères et en diastéréoisomères.

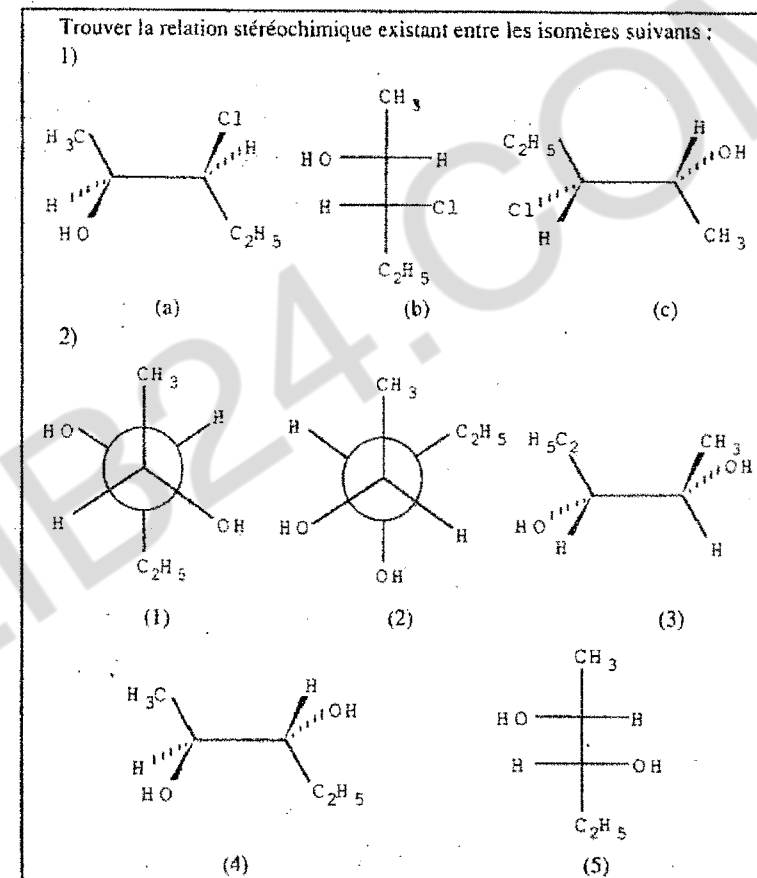
SOLUTION :

La molécule contient trois carbones asymétriques, on aura alors $2^3 = 8$ stéréoisomères :



Les couples (1,2) ; (3,4) ; (5,6) et (7,8) sont énantiomères, toutes les autres combinaisons correspondent à des diastéréoisomères (ex : (1) avec (3), (4), (5), (6), (7), et (8) etc...)(chaque stéréoisomère est diastéréoisomère avec tous les autres sauf son énantiomère).

EXERCICE N°23

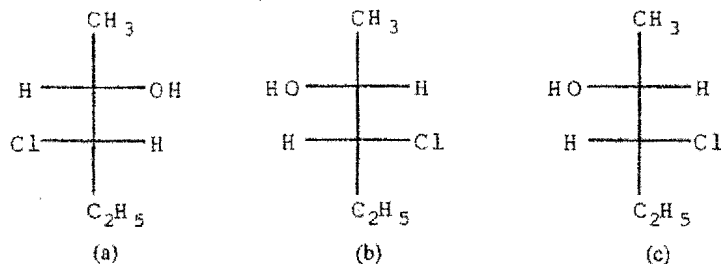


SOLUTION :

Deux possibilités pour trouver les relations stéréochimiques existant entre les isomères :

- prendre une représentation d'un isomère comme référence ;
- déterminer les configurations absolues des carbones asymétriques.

* On prend l'isomère (b) représenté en Fischer comme référence et on projette les deux autres en Fischer, ce qui donne :



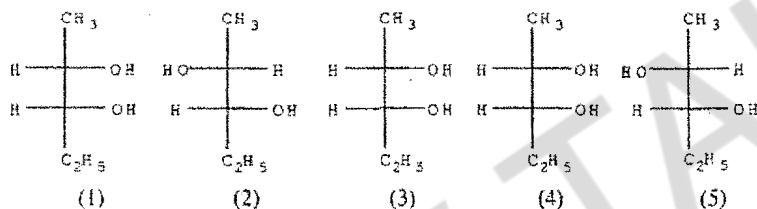
D'après ces représentations on peut conclure que :

- (a) et (b) sont énantiomères.
- (a) et (c) sont énantiomères.
- (b) et (c) sont identiques.

* - configuration absolue de (a) : (2S, 3S).

- configuration de (b) : (2R, 3R).
- configuration de (c) : (2R, 3R). D'où les conclusions énoncées ci-dessus.

2) On représente tous les stéréoisomères en Fischer, ce qui donne :



D'après ces représentations on déduit les relations stéréochimiques suivantes :

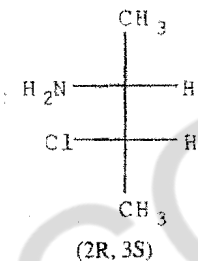
- (1 et 2) ; (1 et 5) ; (2 et 3) ; (2 et 4) ; (3 et 5) ; (4 et 5) sont diastéréoisomères.
- (1 et 3) ; (1 et 4) ; (2 et 5) ; (3 et 4) sont identiques ou conformères.

EXERCICE N°24

Donner la représentation de Fischer correspondant au 3-chlorobut-2-ylamine (2R, 3S).

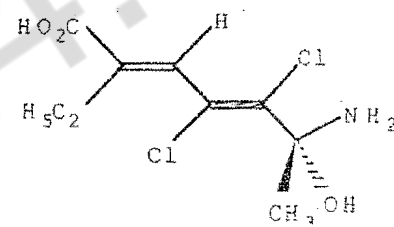
SOLUTION :

La chaîne la plus longue est projetée verticalement, le carbone d'indice le plus faible étant placé en haut de cette projection.



EXERCICE N°25

Donner le nom complet correspondant au composé suivant :



SOLUTION :

Les deux doubles liaisons sont de configuration "E", le carbone asymétrique est de configuration "R". Le nom complet comprend le nom systématique et le nom de toutes les configurations possibles :

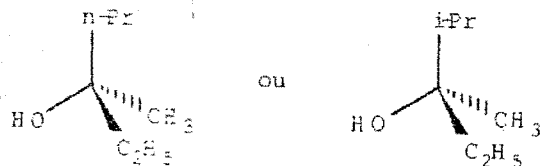
Acide 6 - amino - 4,5 - dichloro - 2 - éthyl - 6(R) - hydroxyhepta - 2E,4E-diénoïque.

EXERCICE N°26

Soit un alcool tertiaire de formule brute $C_7H_{16}O$. Cet alcool existe sous forme de deux énantiomères. Présenter dans l'espace l'isomère de configuration absolue R.

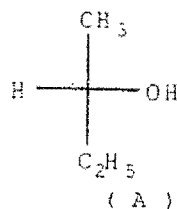
SOLUTION :

$C_7H_{16}O$ possède un carbone asymétrique, soit l'énantiomère de configuration (R) :



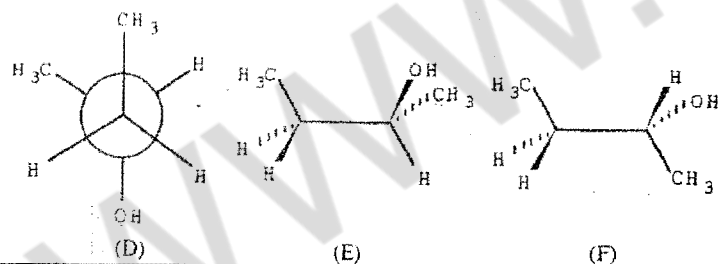
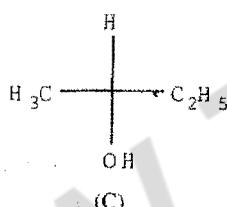
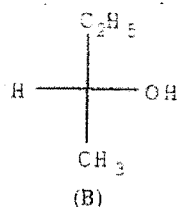
EXERCICE N°27

On donne la représentation de Fischer suivante pour le composé (A) :



Classer les composés suivants, en deux catégories :

- identique à (A)
- énantiomère à (A)



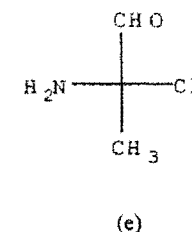
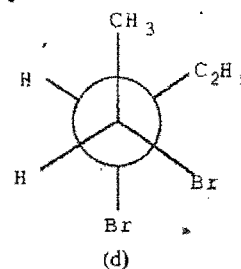
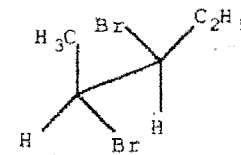
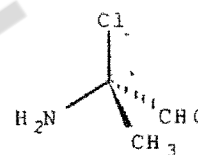
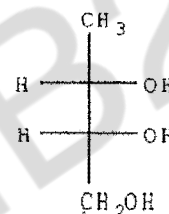
SOLUTION :

Pour déterminer la relation stéréochimique, on se base sur la configuration absolue des carbones asymétriques de chaque isomère.

- Le composé (A) est de configuration absolue (S)
- Le composé (B) est de configuration (R), donc (A) et (B) sont énantiomères.
- Le composé (C) est de configuration (S), donc (A) et (C) sont identiques.
- Le composé (D) est de configuration (S), donc (A) et (D) sont identiques.
- Le composé (E) est de configuration (R), donc (A) et (E) sont énantiomères.
- Le composé (F) est de configuration (R), donc (A) et (F) sont énantiomères.

EXERCICE N°28

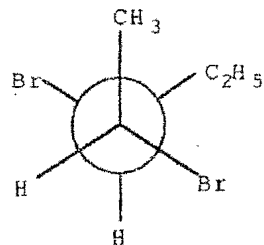
On donne les composés suivants :



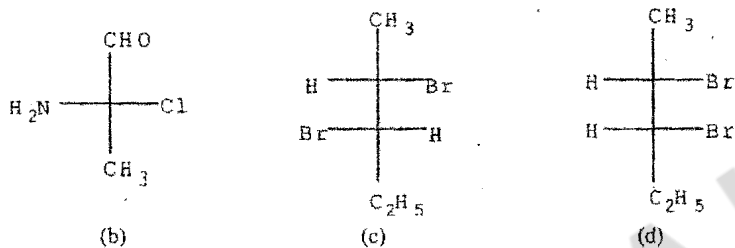
- 1) Traduire en représentation de Newman le composé (c).
- 2) Traduire en représentation de Fischer les composés (b), (c) et (d).
- 3) Quelle relation stéréochimique existe-t-il entre (b) et (e) d'une part et entre (c) et (d) d'autre part ?
- 4) Nommer les composés (a), (b) et (c).

SOLUTION :

1) le composé (c) en Newman donne :



2) les composés (b), (c) et (d) en Fischer donnent :



3) * Pour (b) on a : $\text{Cl} > \text{NH}_2 > \text{CHO} > \text{CH}_3 \Rightarrow$ configuration absolue R.

Pour (e) on a : " " " " " " " " \Rightarrow " " " " " " " " R.

donc : (b) et (e) sont identiques.

* Pour (c) la configuration est : (2S, 3S)

Pour (d) la configuration est : (2S, 3R)

donc : (c) et (d) sont diastéréoisomères.

4) (a) : butane-1,2,3-triol.

(b) : 2-amino-2-chloropropanal.

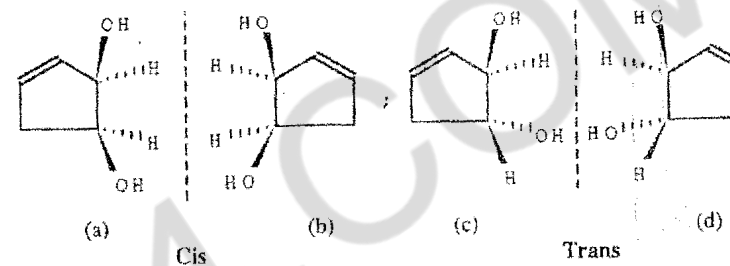
(c) : 2,3-dibromopentane.

EXERCICE N°29

Soit la molécule du cyclopent-3-ène-1,2-diol. Représenter toutes les configurations possibles de cette molécule et préciser les relations stéréochimiques existant entre elles.

SOLUTION :

La molécule comprend deux carbones asymétriques, les quatre stéréoisomères correspondants sont les suivants :

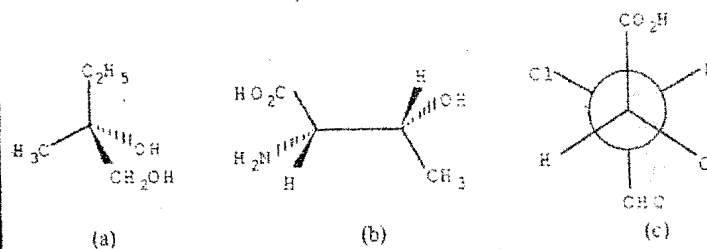


- Les couples (a,b) et (c,d) sont énantiomères.

- Les couples (a,c) ; (a,d) ; (b,c) et (b,d) sont diastéréoisomères.

EXERCICE N°30

a) Représenter les composés suivants par la représentation de Fischer :



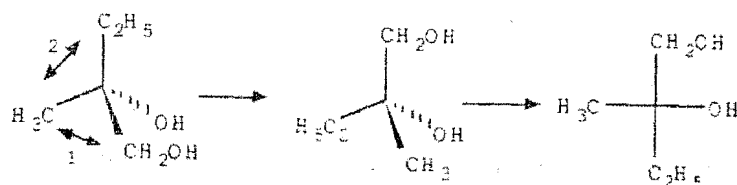
b) Déterminer les configurations absolues des carbones asymétriques des trois composés.

c) Donner le nom systématique de chacun de ces composés.

SOLUTION :

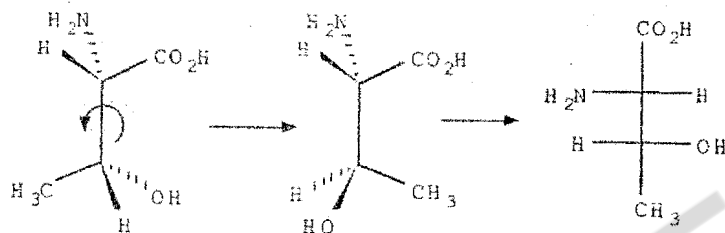
Représentation de Fischer :

- composé (a) :



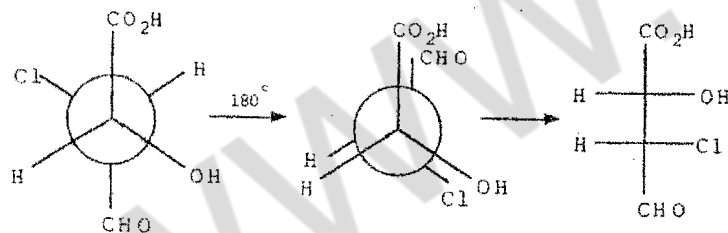
- configuration absolue : L'ordre de priorité est le suivant : $\text{OH} > \text{CH}_2\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3 \implies$ configuration R.
- nom systématique : 2 - méthylbutane - 1,2 - diol.

- composé (b) :



- configuration absolue : (2S, 3R).
- nom systématique : acide 2 - amino - 3 - hydroxybutanoïque.

- composé (c) :



- configuration absolue : (2S, 3S).
- nom systématique :

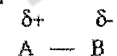
acide 3 - chloro - 2 - hydroxy - 3 - formylpropanoïque.

Chapitre V

EFFETS ELECTRONIQUES

RAPPELS DE COURS

Dans une liaison $\text{A} - \text{B}$, si B est plus électronégatif que A, il attire les électrons de son côté, la liaison est polarisée, ce qui est indiqué par une flèche :



δ n'a pas de signification quantitative précise, il correspond à une fraction de charge inférieure à l'unité, positive ou négative.

I/ EFFET INDUCTIF (I)

1°) L'élargissement du phénomène de polarisation à d'autres liaisons σ est appelé : effet inductif (I) ; cet effet caractérise le pouvoir attracteur ou répulsif des électrons que possèdent des atomes ou groupes d'atomes.

2°) L'effet inductif est fonction de l'électronégativité des éléments, le repère est l'atome de carbone ou d'hydrogène. Les éléments qui sont plus électronégatifs que le carbone exercent un effet inductif attracteur noté (-I).

Exemple :



Les éléments ou les groupes sont moins électronégatifs que le carbone exercent un effet inductif donneur (+I).

Exemple :



3°) L'effet inductif s'annule au bout de trois ou quatre liaisons $\text{C} - \text{C}$ sauf s'il est relayé par la présence d'une double liaison π .

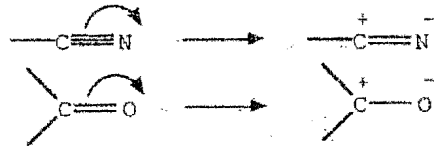
4°) L'effet inductif est additif.

II / MESOMERIE

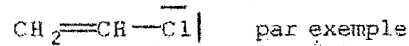
Si une insaturation se trouve entre deux atomes différents, les électrons π seront déplacés vers l'atome le plus électro-négatif.



Exemple :



Lorsque les doubles liaisons sont conjuguées ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$) ou sont rattachées à un atome portant des doublets libres, ou encore à un atome possédant une orbitale vide,



il y a délocalisation des électrons π ou n sur plus de deux atomes, c'est le phénomène de mésomérie, la structure exacte de la molécule est intermédiaire entre plusieurs formes mésomères limites.

Du point de vu énergétique, l'existence de plusieurs formes mésomères limites pour une molécule, traduit une délocalisation qui entraîne une stabilité de la molécule.



1) Conditions.

- 1°) La mésomérie ou (résonnance) n'est possible que pour des molécules planes.
- 2°) Les électrons π ou n se délocalisent sans aucune modification de la position spatiale des atomes.
- 3°) la charge globale de la molécule ne change pas.

2) Effet mésomère.

L'apparition des charges partielles par suite de la délocalisation des électrons π porte le nom d'effet mésomère, cet effet est, selon le cas, attracteur (-M) ou donneur (+M).

a) Effet (-M) :

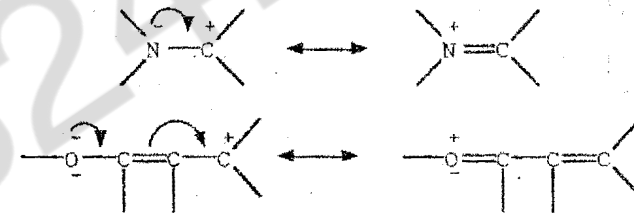
Les fonctions insaturées peuvent accepter un doublet par conversion de leurs liaisons π en doublet σ



Cette tendance est d'autant plus forte que Z est plus électro-négatif.

b) Effet (+M) :

Les fonctions présentant un doublet libre, peuvent le donner, pour former une liaison π avec l'atome voisin ayant une orbitale vide, ou lié à une liaison multiple.

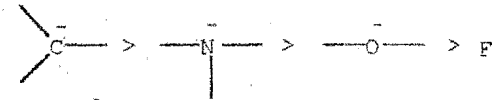


c) Conséquences des effets électroniques :

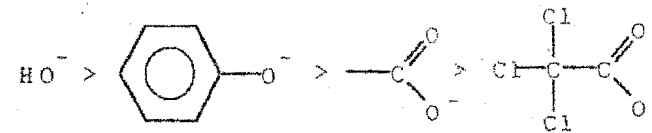
*) Sur les bases :

1°) Une base est d'autant plus forte que la charge négative est placée sur un atome d'électro-négativité faible.

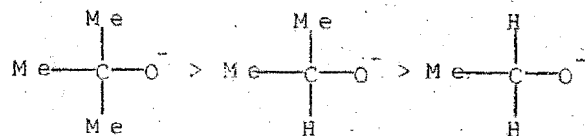
Le classement par ordre de basicité décroissante est le suivant :



2°) La force d'une base diminue lorsque le doublet peut être accepté par un attracteur (-M), ou partagé.



3°) Les groupes donneurs d'électrons augmentent la basicité



***) Sur les acides :

Les groupes attracteurs d'électrons par effet (-I) ou (-M) augmentent l'acidité, alors que les groupes donneurs (+I) ou (+M) la diminuent.

****) Sur la réaction chimique :

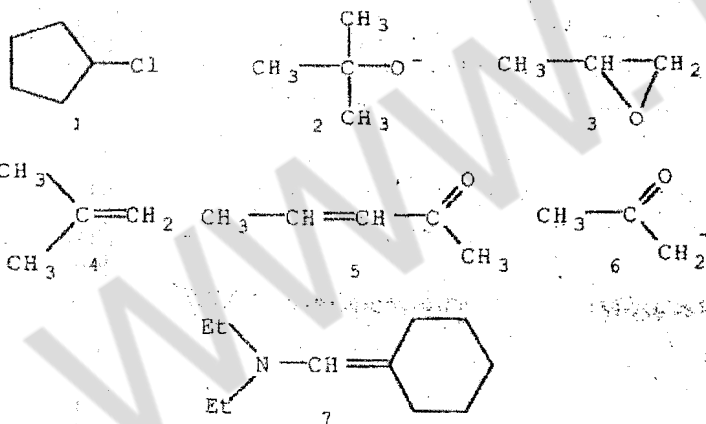
Les systèmes présentant des formes limitées sont moins réactifs que ceux qui n'en présentent pas, et s'il y a lieu, les réactions chimiques donnent plus facilement des produits conjugués car ces derniers sont plus stables.

Remarque :

La stabilité des ions (carbocation ou anion) sera d'autant plus grande que le système conjugué est plus long. En plus, un acide est d'autant plus faible que la charge (+) est partagée (carbocation stabilisé par mésomérie), il en est de même pour une base qui sera d'autant plus faible que la charge (-) est partagée.

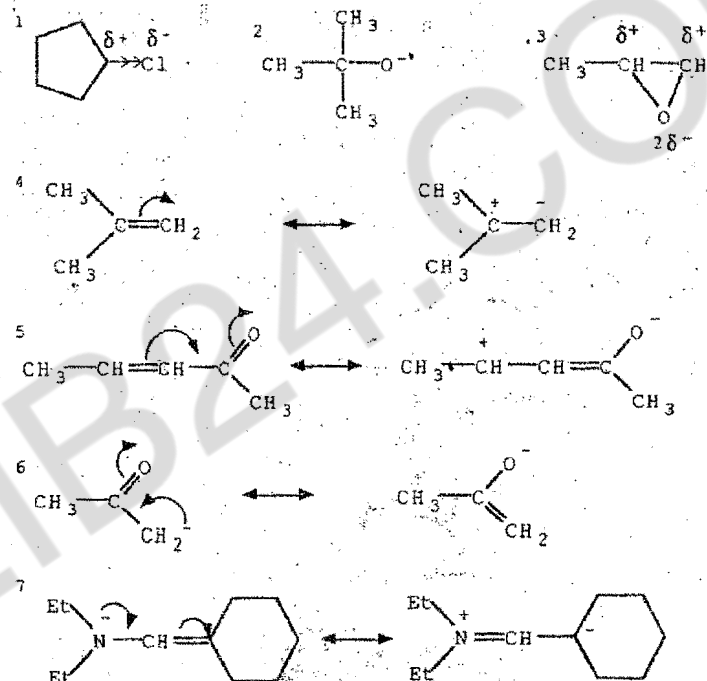
EXERCICE N°1

Identifier dans les structures ci-après, le ou les site (s) électrophile (s) et nucléophile (s) éventuel (s).



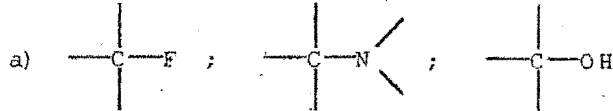
SOLUTION :

Un site électrophile porte une charge (+), alors qu'un site nucléophile porte une charge (-).

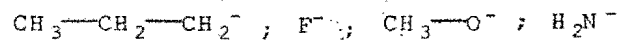


EXERCICE N°2

1°) Classer, en expliquant, par ordre décroissant d'effet inducteur (-I) les structures suivantes :



2°) Comparer, en expliquant, la basicité des anions suivants :



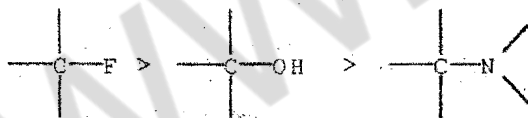
SOLUTION :

1°) L'effet (-I) est fonction de l'électronégativité de l'atome non chargé Z :



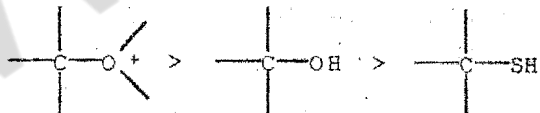
(-I) augmente avec l'électronégativité de Z :

a)



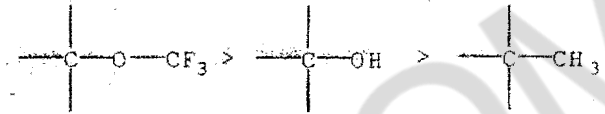
car (F) est plus électronégatif que (O) lequel est plus électronégatif que (N).

b) Pour les atomes chargés positivement, (-I) augmente avec l'électronégativité :



l'oxygène chargé positivement est plus électronégatif que l'oxygène neutre.

c)



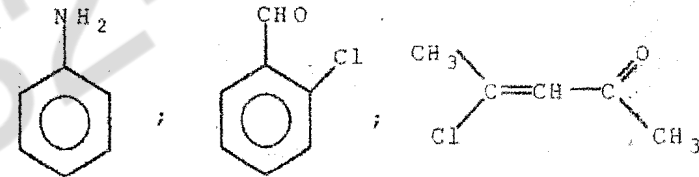
2°) Basicité des anions :



car la basicité diminue quand l'électronégativité de l'atome chargé négativement augmente.

EXERCICE N°3

1°) Donner toutes les formes limites des composés suivants :



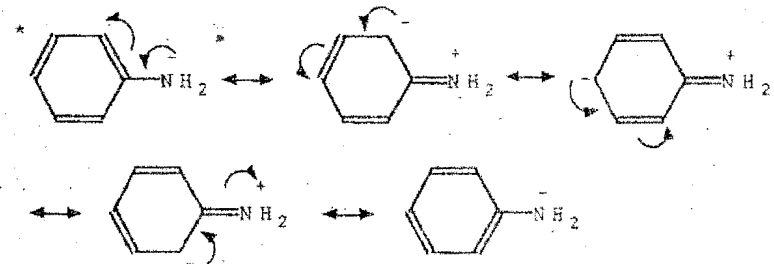
2°) Soient le méta-nitrophénol (A) ; le para-nitrophénol (B) et l'éthanol (C).

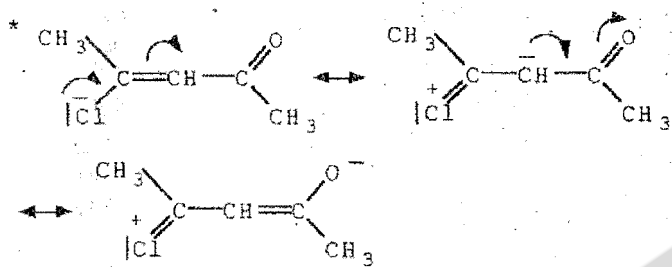
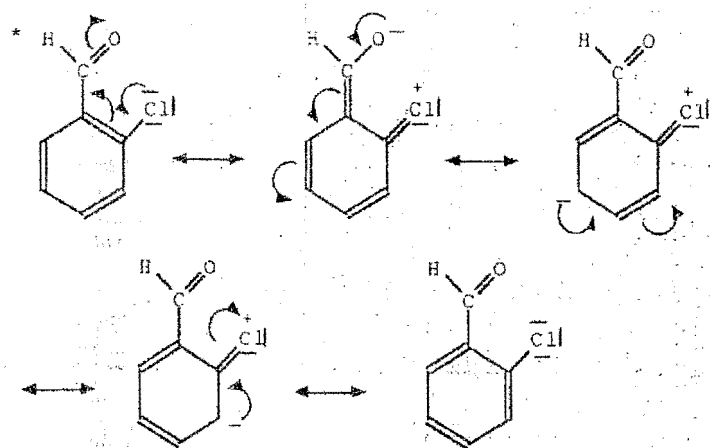
a) Comparer l'acidité des composés (A), (B) et (C) en écrivant les formes mésomères.

b) Préciser les effets électroniques mis en jeu.

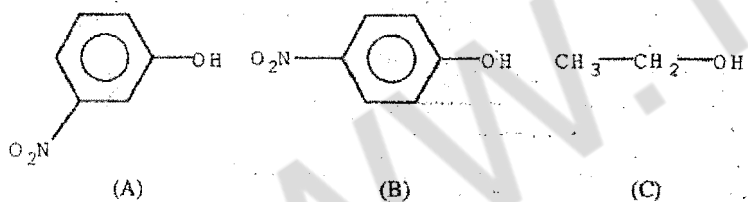
SOLUTION :

1°) Formes limites :





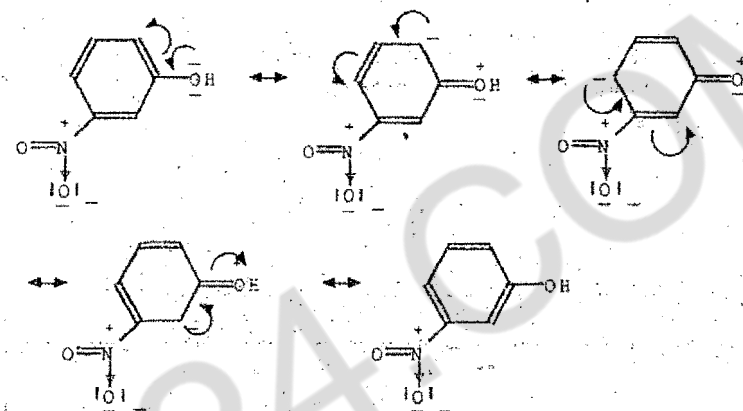
2°)



a) Les phénols sont plus acides que les alcools car il y a un effet (+I) de C_2H_5 dans l'éthanol (C), donc (A) et (B) sont plus acides que (C).

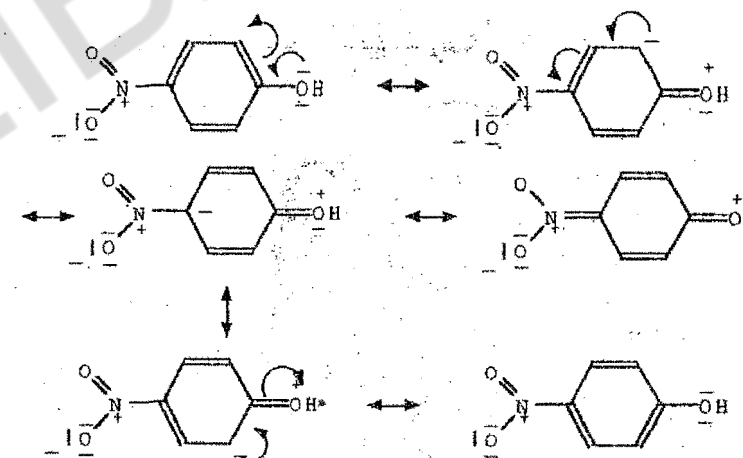
entre (A) et (B), il faut discuter de l'effet mésomère :

pour (A) :



il y a Conjugaison entre les électrons n de OH et le noyau aromatique seulement, ce qui donne cinq formes mésomères (effet +M).

pour (B) :



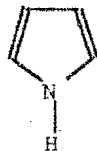
il y a Conjugaison entre les électrons n de OH et les électrons π du noyau aromatique, en plus il y a intervention des électrons σ de NO_2 , autrement dit, il y a conjugaison entre OH, le noyau aromatique et le groupement NO_2 . (ce qui donne un système conjugué plus grand).

Donc (B) est plus acide que (A) car la base conjuguée de (B) est plus faible que celle de (A), enfin,

(B) > (A) > (C).

EXERCICE N°4

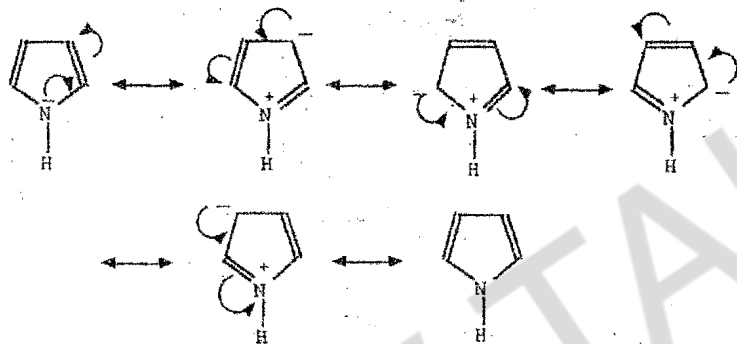
- Le pyrrole peut exister sous plusieurs formes limites mésomères, lesquelles ?
 - Le pyrrole possède-t-il des propriétés basiques ? Pourquoi ?



pyrrole

SOLUTION :

Le doublet libre de l'azote entre en conjugaison avec les deux doubles liaisons du cycle, ce qui permet les formes limites suivantes :

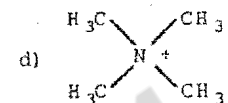


Le pyrrole ne possède pas de propriétés basiques du fait que le doublet libre de l'azote assure l'aromaticité du cycle, par contre, il peut présenter des propriétés acides.

EXERCICE N°5

Classer par ordre de basicité décroissante les composés suivants en expliquant votre choix :

- a) $\text{CH}_3 - \text{NH}_2$
 b) $\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_3$
 c) $\text{CH}_2\text{F} - \text{NH} - \text{CH}_2\text{F}$



SOLUTION :

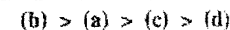
La base est d'autant plus forte que l'élément porteur du doublet libre est lié à des groupes donneurs d'électrons et vice-versa. (l'ion ammonium (d) n'est pas une base).

pour (b) : il y a deux groupes donneurs CH_3 .

pour (a) : il y a un groupe donneur CH_3 .

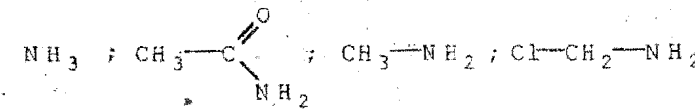
pour (c) : il y a deux groupes attracteurs F.

On peut donc faire le classement suivant :



EXERCICE N°6

Classer les bases suivantes par ordre de basicité décroissante, en justifiant votre réponse :



SOLUTION :

Une base est d'autant plus forte que le groupement lié à l'atome de caractère basique (porteur de la charge négative ou d'un doublet) est donneur d'électrons. Dans NH_3 , c'est H - NH_2 , il faut comparer l'effet donneur des groupements liés au groupe - NH_2 :

- CH_3 est un groupement donneur d'électrons par effet inductif.

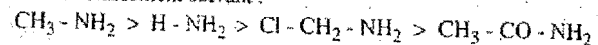
- H est neutre.

- Cl est attracteur d'électrons par effet inductif, mais loin de l'atome porteur du doublet n.

- $\text{CH}_3 - \text{CO}$, il y a délocalisation du doublet n de l'azote par mésomérie :

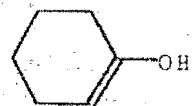
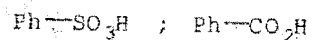


cela justifie le classement suivant :



EXERCICE N°7

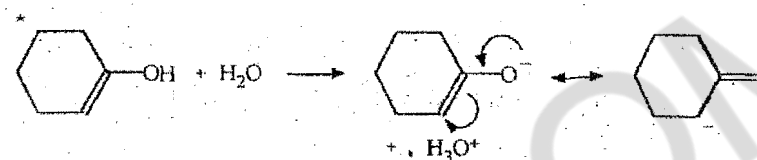
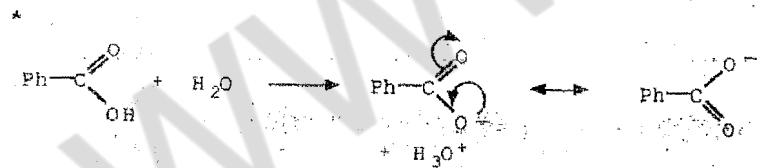
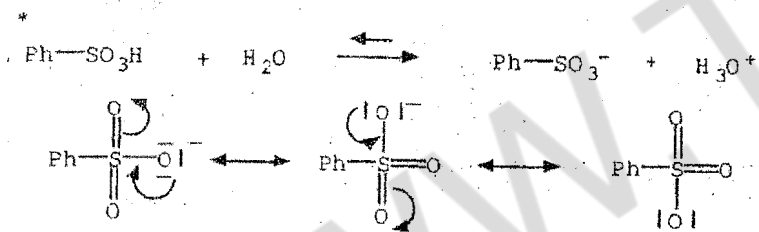
Ecrire les bases conjuguées des acides suivants :



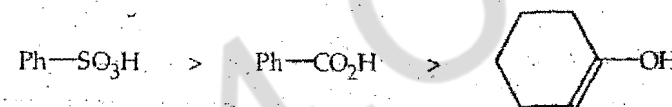
- Classifier ces acides par ordre d'acidité décroissante.

SOLUTION :

On cherche les formes mésomères de la base conjuguée de chacun des acides, plus il y a de formes mésomères plus la base est stable (base faible) et plus l'acide est fort.

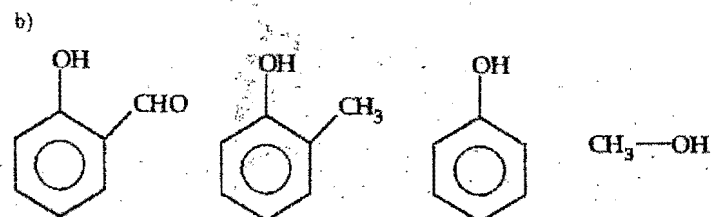
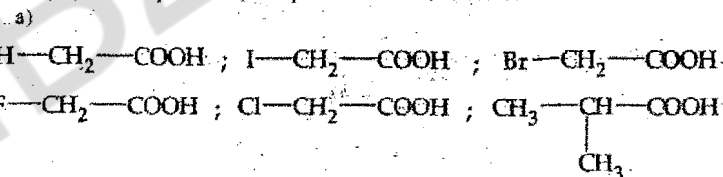


puisque la charge (-) est plus stable sur un oxygène que sur un carbone, on peut conclure l'ordre d'acidité suivant :



EXERCICE N°8

Classer les composés suivants par ordre d'acidité décroissante :



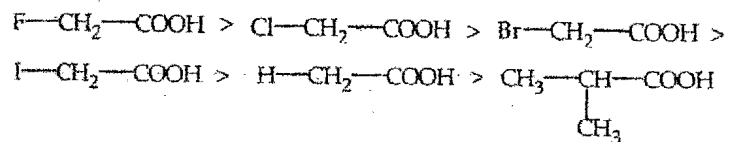
c) Le phénol et l'acide benzoïque.



SOLUTION :

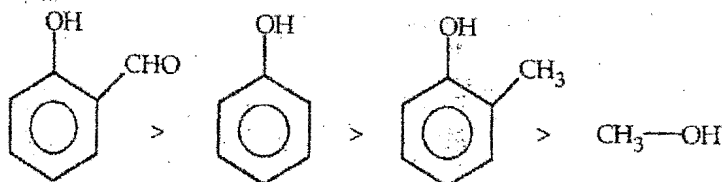
Classement des acides :

a)

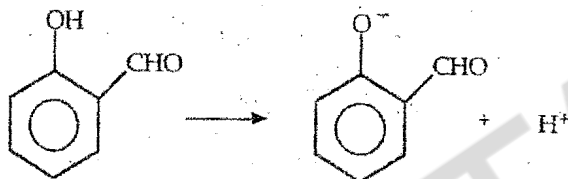


plus le groupe attracteur est électronégatif, plus l'acide est fort.

b) Les acides sont classés comme suit :

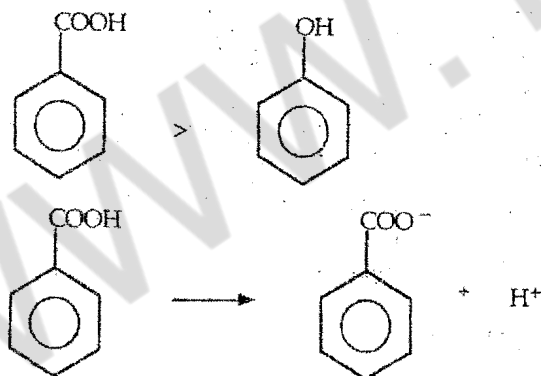


cela est basé sur la base conjuguée de l'acide, plus la base conjuguée est faible, plus l'acide correspondant est fort et vice-versa.



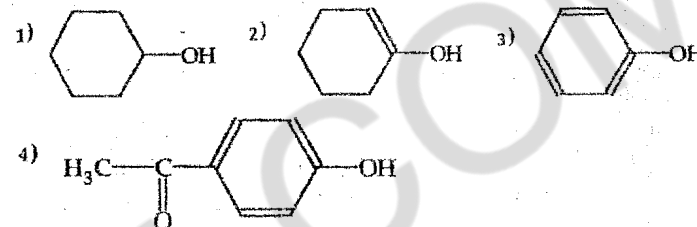
cet alcoolate peut donner un maximum de formes mésomères ==> base faible

c)

L'anion benzoate est une base plus faible que l'anion phénate : $\text{Ph}-\text{O}^-$.

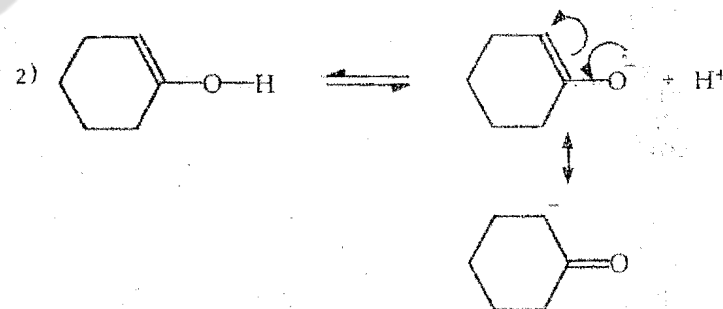
EXERCICE N°9

Classer les composés suivants par ordre d'acidité décroissante.

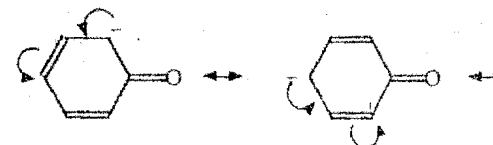


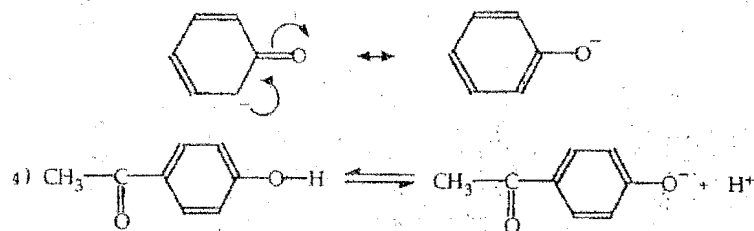
SOLUTION :

On discute la force de leurs bases conjuguées :



cet anion phénate est stabilisé par résonance :





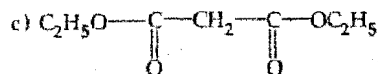
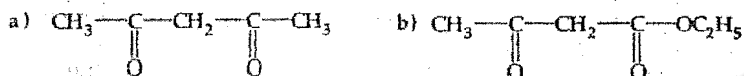
L'extension du système conjugué est encore plus importante avec l'acétyle (qui est attracteur par effet mésomère -M).

Plus il y a de formes limites, plus la base conjuguée est stable et donc faible et plus l'acide correspondant est fort. Ce qui permet le classement suivant d'acidité :

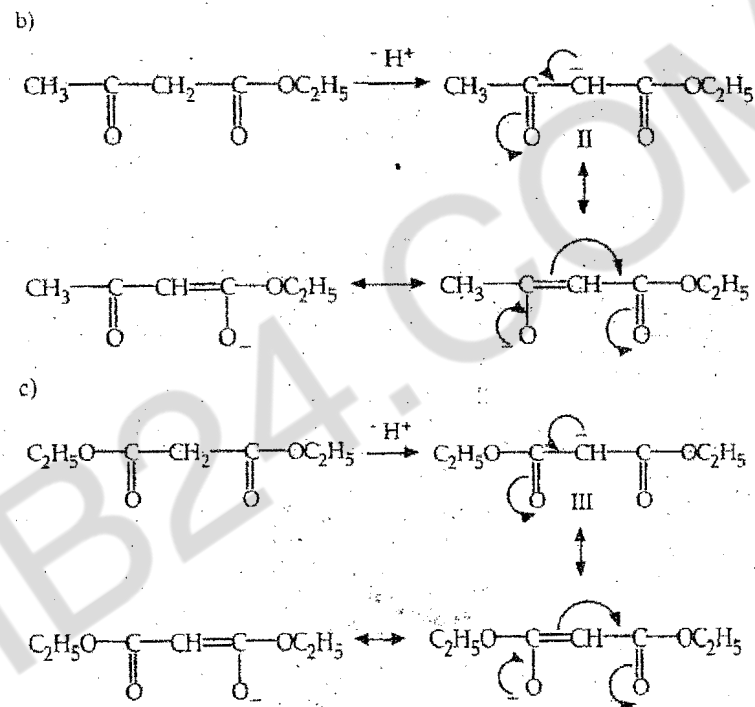
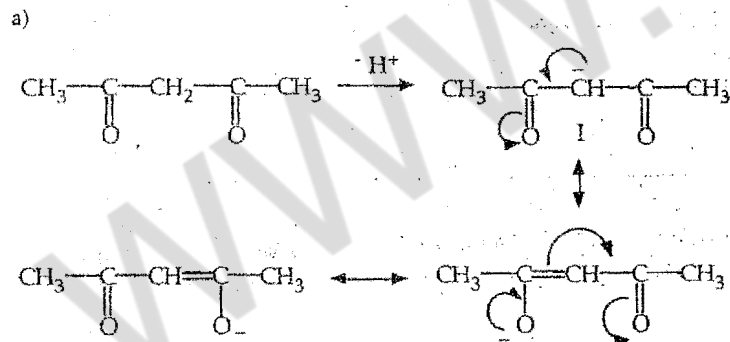


EXERCICE N°10

Classer par ordre d'acidité décroissante l'acétylacétone (a), l'acétylacétate d'éthyle (b) et le malonate de diéthyle (c). Justifier votre réponse.



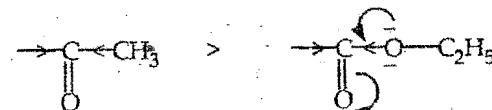
SOLUTION :



Chaque base conjuguée possède trois formes limites donc stable, par conséquent les composés (a), (b) et (c) possèdent des propriétés acides, car leurs bases conjuguées sont faibles.

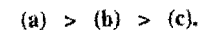
2°) Les bases conjuguées I, II et III sont stabilisées par mésomérie mais la stabilisation est différente dans chacun des trois cas.

L'ordre du pouvoir électro-accepteur est le suivant :



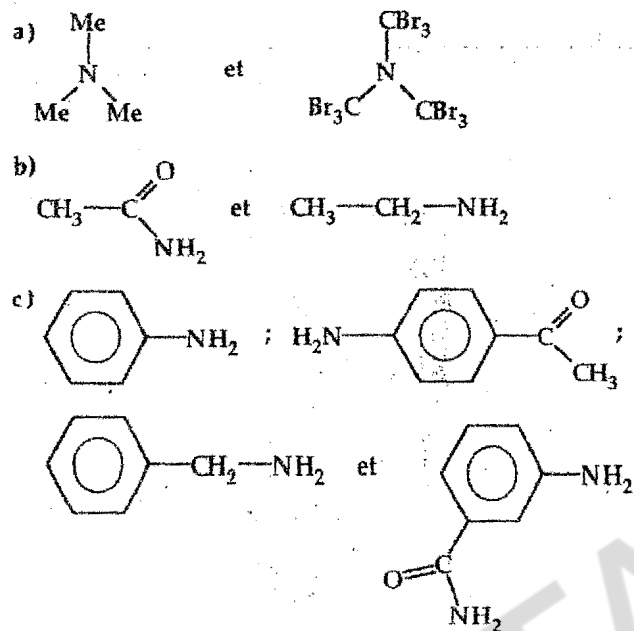
C : pauvre en électrons C : riche en électrons

Dans (c), il ya deux groupes O - C₂H₅ donneurs. Donc l'ordre d'acidité est le suivant :



EXERCICE N°11

Classer les composés suivants par ordre de basicité décroissante en justifiant votre réponse.

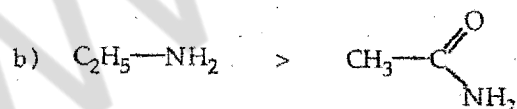


SOLUTION :

Pour classer les bases, on rappelle les remarques suivants :

1°) Les groupes donneurs d'électrons augmentent la basicité et les groupes attracteurs l'affaiblissent.

2°) Plus la charge négative (-) ou le doublet libre est conjugué, moins la base est forte, cela justifie le classement suivant :

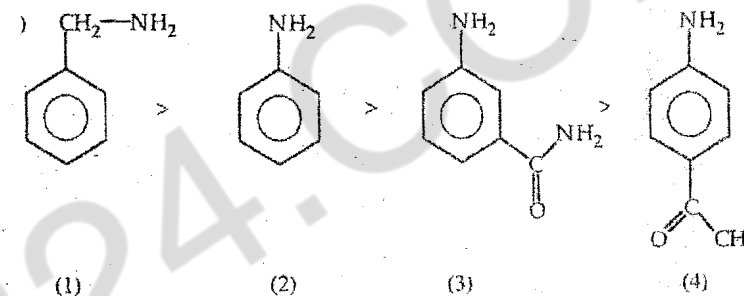


c) Pour la benzylamine(1), le groupe $Ph-CH_2-$ se comporte comme un donneur par effet inductif, ce composé sera le plus basique des quatre.

Pour l'aniline (2), le doublet libre de l'azote entre en conjugaison avec le noyau aromatique.

Pour le composé (3), le groupe H_2N-CO se comporte comme un attracteur par effet inductif, car il ne rentre pas en conjugaison avec le noyau aromatique.

Et pour le (4) et le dernier, le groupe CH_3-CO se comporte comme un attracteur par effet mésomère.



CHAPITRE VI

MECANISMES REACTIONNELS

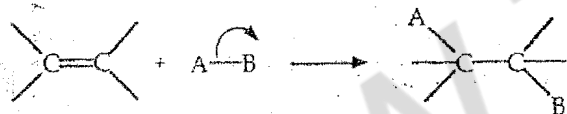
RAPPELS DE COURS.

Lors d'une réaction entre deux composés, on assiste à la rupture d'un certain nombre de liaisons et à la formation de liaisons nouvelles, ce qui a généralement pour résultat de donner un système plus stable que celui constitué par les substances initiales. L'état final dépendra plus ou moins étroitement des conditions opératoires : température, pression, catalyseur...

Si l'on se borne à comparer l'état final à l'état initial, on peut classer les réactions chimiques en quelques grands groupes :

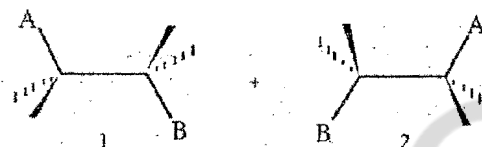
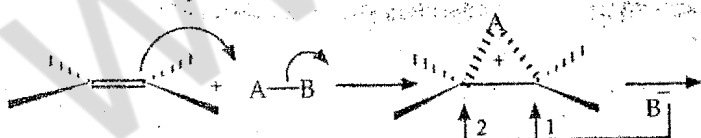
1°) Réaction d'addition.

Ces réactions nécessitent la présence d'une insaturation (double ou triple liaison), et aboutissent à un système saturé ou avec un degré d'insaturation inférieur. Le schéma général de cette réaction est le suivant :



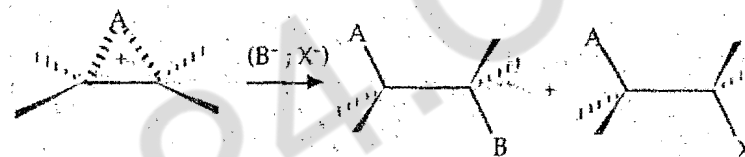
AB peut être : X_2 (Cl_2 , Br_2 ...), HX , HOH , H_2SO_4 , $ClOH$...

L'addition est de nature électrophile (addition électrophile) car la grande densité électronique entre les deux atomes de carbone attire l'entité électrophile A^+ qui se fixe sur la double liaison pour former un complexe mal défini, ensuite l'entité nucléophile attaque du côté opposé pour donner une addition Trans. Il y a donc dans ce mécanisme deux étapes :



C'est une réaction stéréospécifique.

Si d'autres nucléophiles sont présents dans le milieu, ils peuvent entrer en compétition avec B^- et se fixer sur le complexe, ce qui donne un mélange de produits :



et si il y a lieu à la formation d'un carbocation intermédiaire, il est bien évident que le carbocation le plus stable soit formé.

Il est à noter que la réaction d'hydrogénation d'une insaturation est une réaction d'addition catalytique qui se déroule en présence d'un catalyseur (Ni, Pt), c'est une Cis-addition.

2°) Réaction de substitution nucléophile SN .A/ Substitution nucléophile monomoléculaire : SN_1

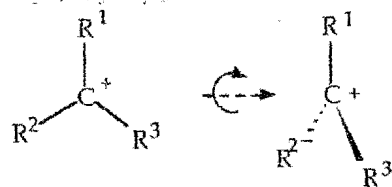
Ces réactions de substitution sont caractérisées par les faits expérimentaux suivants :

a) La vitesse de la réaction est du premier ordre par rapport au substrat $R-X$
 $v = k[R-X]$

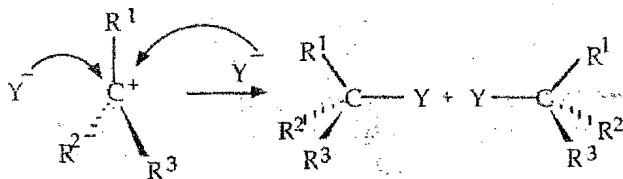
b) La vitesse de la réaction est indépendante de la concentration du nucléophile Y^- .

c) Le mécanisme admis pour rendre compte de ces faits est que la réaction se déroule en deux étapes :

*) L'étape la plus lente, correspondant au processus de la rupture de la liaison $C-X$, avec formation d'un ion carbonium (carbocation) de structure plane :



***) attaque du carbocation par Y^- , qui est une étape très rapide.



Ces substitutions ont d'autant plus de chance de suivre ce mécanisme, que le carbocation formé est stable, de ce fait, c'est avec les halogénures d'alkyles tertiaires, ou les halogénures stabilisés par résonance, ainsi qu'avec les alcools tertiaires qu'on observe des substitutions SN_1 à peu près pures.

Il résulte de ce mécanisme que la liaison C - X soit rompue bien avant que la liaison C - Y ne soit formée.

Le carbocation intermédiaire qui ne possède que trois doublets au voisinage du carbone, est dans un état d'hybridation sp^2 , il a donc une structure plane, et par conséquent, il peut être attaqué par le réactif Y^- d'un côté ou de l'autre avec une égale probabilité. Lorsque les groupes R^1, R^2, R^3 sont différents, et que l'on part d'un énantiomère pur, les deux attaques possibles conduisent aux deux énantiomères du produit de substitution en quantités égales, ce qui constitue le mélange racémique.

Il est à noter que ces réactions sont ralenties par un excès de Y^- , et favorisées par les solvants polaires.

B. Substitution Nucléophile bimoléculaire SN_2 :

Ces réactions sont caractérisées par les faits expérimentaux suivants :

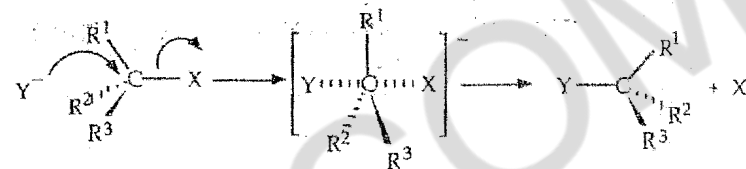
a) La réaction est du second ordre

$$v = k[R-X][Y^-]$$

b) La vitesse de la réaction dépend donc et de la concentration de R - X et de celle du nucléophile Y^- .

c) Le mécanisme adopté pour ces substitutions et qui rend compte des résultats expérimentaux précédents, fait intervenir un état de transition dans lequel la liaison C - Y est partiellement formée, pendant que la liaison C - X est partiellement

rompue : la formation de la nouvelle liaison a toujours lieu du côté opposé de la liaison qui va être rompue :



Dans l'état de transition, les trois liaisons du carbone non directement concernées par la substitution sont approximativement dans le même plan.

d) La substitution d'un composé dont le groupe partant est rattaché à un carbone asymétrique ($R^1 \neq R^2 \neq R^3$) s'accompagne d'une inversion complète de la configuration, sans racémisation. Ce type d'inversion de configuration est appelé : inversion de Walden.

e) La vitesse de la substitution SN_2 diminue lorsqu'on passe des carbones primaires aux carbones tertiaires, ou lorsque l'encombrement stérique au voisinage de l'atome substitué est très grand.

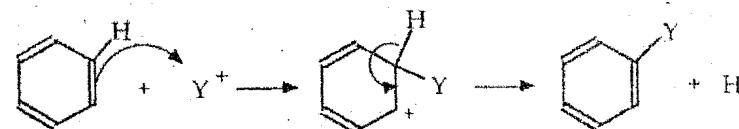
f) La substitution SN est très sensible à la nature du nucléophile Y^- et est ralentie par les solvants polaires.

3°) Substitution électrophile (S.E).

Les principales réactions sur le cycle aromatique sont des réactions de substitution électrophile, comme l'halogénéation, la nitration, la sulfonation etc...

Il y a une certaine similitude entre ces réactions de substitution et les réactions d'addition électrophile sur les alcènes. En effet, un grand nombre de réactifs qui donnent des réactions d'addition avec les alcènes ; donnent des réactions de substitution avec les noyaux aromatiques.

dans les deux cas, il s'agit d'un processus polaire faisant intervenir des réactifs électrophiles. L'étape principale est l'attaque des électrophiles conduisant à un intermédiaire cationique :

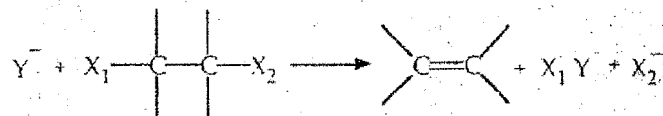


La structure intermédiaire n'a plus le caractère aromatique, c'est un cation instable.

la perte d'un proton par cet intermédiaire régénère un cycle aromatique plus stable, qui est un produit de substitution du benzène.

4°) Réaction d'élimination nucléophile.

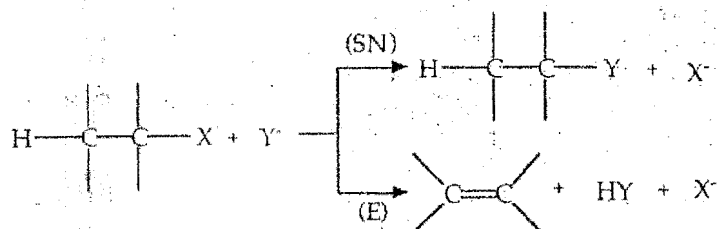
Sous l'influence d'une base de Lewis (Y^- ou neutre), deux atomes ou groupes d'atomes X^1 et X^2 portés par deux carbones adjacents, sont éliminés.



On donne à ces éliminations le nom d'élimination -1,2 ou α -élimination.

On se limitera à l'étude du cas le plus fréquent où X_1 est un atome d'hydrogène.

Il y a toujours compétition possible de la réaction de substitution nucléophile sur le carbone porteur du groupe X.

A) Elimination monomoléculaire E_1 :

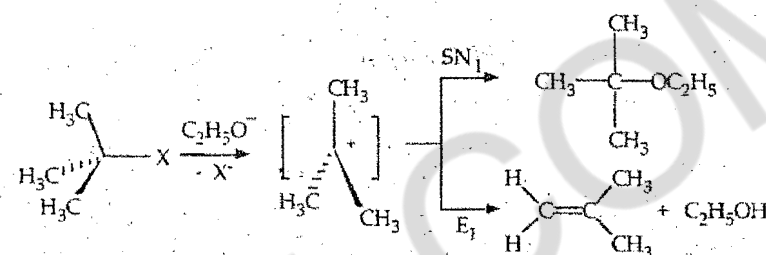
La loi expérimentale de vitesse est du premier ordre par rapport à la concentration du substrat, et est indépendante de la concentration de la base Y^- .



L'interprétation compatible avec cette loi expérimentale est que l'étape lente de la réaction est la rupture de la liaison C - X, au cours de laquelle X s'éloigne de l'atome de carbone en emportant le doublet de la liaison C - X.

Le carbocation ainsi formé élimine ensuite un proton dans une réaction rapide. Il peut également réagir avec la base pour donner une réaction de substitution, qui est donc en compétition avec la réaction d'élimination.

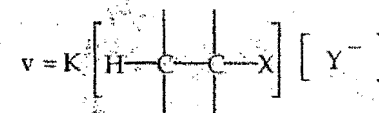
Exemple :



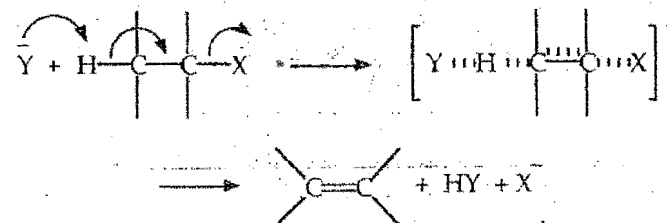
La vitesse de formation du carbocation dépend de la nature de X, mais la vitesse relative de la substitution et de l'élimination est indépendante de X.

B) Elimination bimoléculaire E_2 :

La loi expérimentale de vitesse des éliminations E_2 est du second ordre. La vitesse est proportionnelle à la concentration du substrat et à celle de la base Y^- .



La rupture de la liaison C - X et de la liaison C - H est ici simultanée.



Dans le complexe intermédiaire la liaison Y - H n'est pas totalement formée, et la liaison C - X n'est pas totalement rompue.

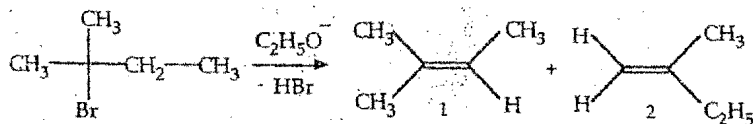
Les substrats qui donnent des éliminations E_2 sont aussi ceux qui peuvent subir des substitutions SN_2 , les deux réactions E_2 et SN_2 sont toujours en compétition.

En général, le rapport E_2/SN_2 augmente lorsque la température est plus élevée et la base est plus forte.

C) Orientation de la réaction d'élimination :

Quand plusieurs composés éthyléniques peuvent se former par élimination à partir d'un même substrat, on obtient généralement un mélange d'éthyléniques isomères dans lequel l'un d'eux prédomine.

Thermodynamiquement, les oléfines les plus substituées sont les plus stables. Quand la réaction d'élimination donne l'oléfine la plus substituée, on a donc élimination selon la règle de Zaitsev. C'est le sens d'élimination qui est généralement observé, notamment lorsque l'élimination est d'ordre 1 (E_1) et lorsque le groupe partant est un halogène.



Le produit (1) est majoritaire sinon prédominant.

Quand on obtient l'oléfine la moins substituée, il s'agit donc d'une élimination selon la règle d'Hoffman. C'est généralement ce qui se passe dans certaines réactions de type E_2 dans lesquelles le groupe partant est volumineux, (cas d'un groupe ammonium quaternaire).

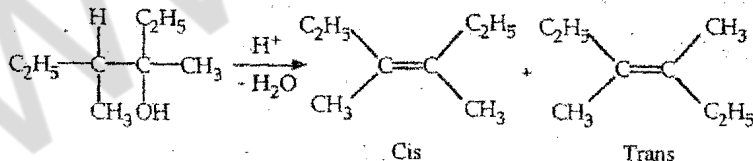
Exemple :



D) Stéréochimie des réactions d'élimination

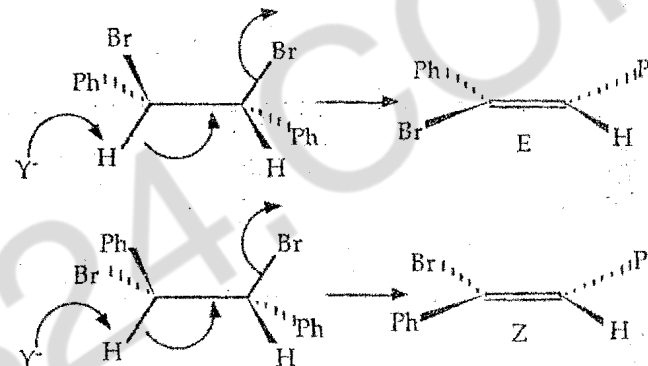
a) Élimination E_1 :

L'élimination E_1 est peu stéréospécifique. Lorsque le produit final peut présenter une isomérisation de type Cis - Trans, on obtient effectivement un mélange de ces deux isomères ; comme c'est le cas pour la déshydratation d'un alcool catalysée par un acide (H^+).



b) Élimination E_2 :

Contrairement aux éliminations E_1 , les éliminations E_2 sont hautement stéréospécifiques, les deux groupements partants doivent être en position Trans et antiparallèle l'un par rapport à l'autre. La stéréochimie du produit dépend de la stéréochimie du substrat.



La liaison π ne peut être partiellement établie dans l'état de transition que si les orbitales atomiques qui la décrivent ont un recouvrement suffisant, ceci impose en particulier que leurs axes soient parallèles, c'est-à-dire que les groupes partants X et H soient dans la disposition qui correspond à des liaisons $C_1 - X$ et $C_2 - H$ antiparallèles ou antipériplanaires, ou encore transdiaxiales dans le cas des cycles.

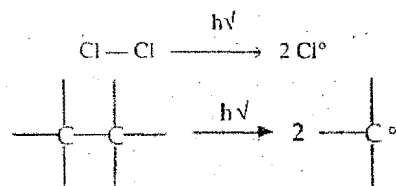
EXERCICE N°1

- a) Lors d'une réaction chimique, deux ruptures sont possibles, à savoir, homolytique et hétérolytique. Expliquer la nature et les causes de ces ruptures en donnant des exemples.
- b) Quels sont les différents types de réactions chimiques qu'on peut rencontrer ? Donner un exemple de chaque type.

SOLUTION :

- a)
- La rupture homolytique se produit lorsqu'il s'agit de liaisons peu ou pas polarisées (symétriques). Ces liaisons sont très fortes et pour les rompre, il faut utiliser une grande énergie ($H\nu$, U.V...) et donnent après la rupture des radicaux libres. Il s'agit de réactions radicalaires.

Exemple :



- La rupture hétérolytique se produit lorsqu'il y a des liaisons polarisées C->>Z. la rupture est facile et donne naissance à deux entités : électrophile et nucléophile. Il s'agit de réactions ioniques.

Exemple :



b) Les différents types de réactions sont :

- Substitution nucléophile :



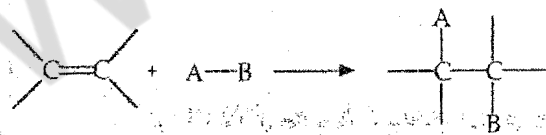
- Substitution électrophile :



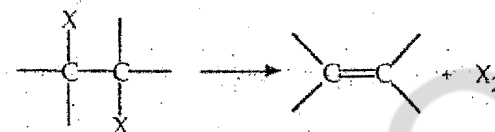
- Substitution radicalaire :



- Réaction d'addition :



- Réaction d'élimination :

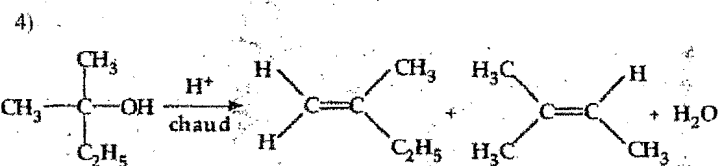
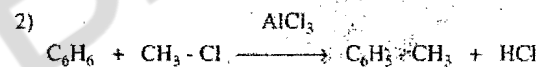
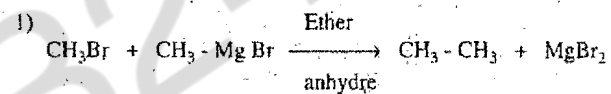


- Réaction acide base :

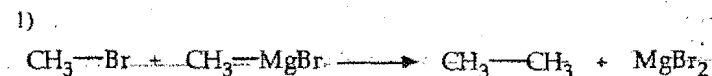


EXERCICE N°2

Etablir à quel type de mécanisme appartiennent les réactions suivantes (le composé indiqué en premier sera considéré comme le substrat).

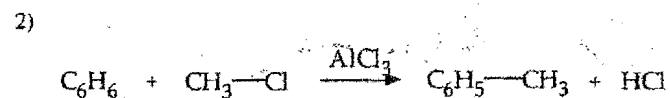


SOLUTION :

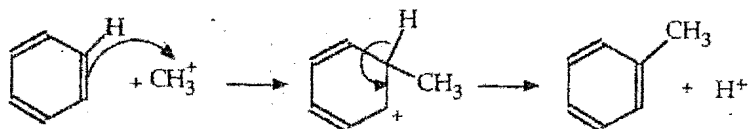


* C'est une substitution nucléophile.

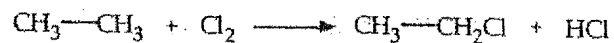
* Le bromure d'alkyle est primaire ce qui est favorable à une substitution nucléophile d'ordre 2 (S_N2).



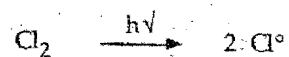
mécanisme :

C'est une substitution électrophile (S_E).

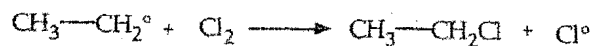
3)



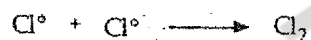
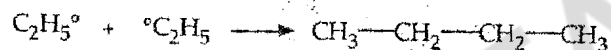
- Etape d'initiation :



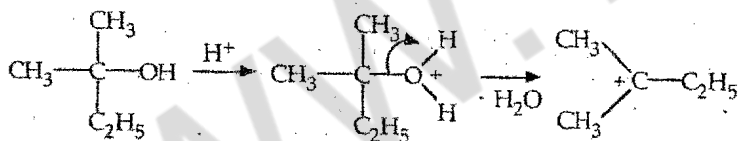
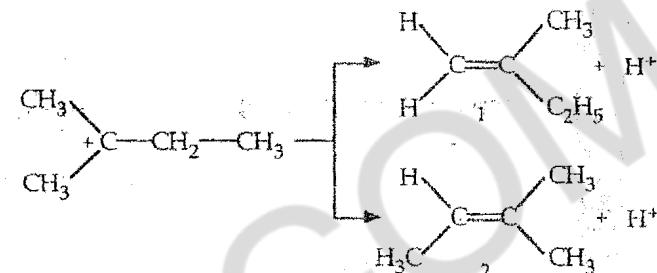
- Etape de propagation :



- Etape d'arrêt :

* C'est une réaction de substitution radicalaire (S_R).

4)

Le carbocation est tertiaire, on aura donc une élimination d'ordre I (E₁)

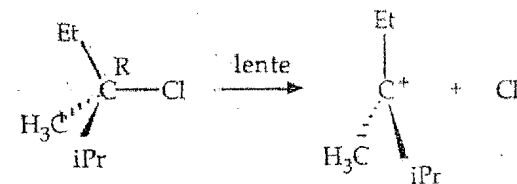
Le produit (2) est majoritaire (l'alcène le plus substitué).

EXERCICE N°3

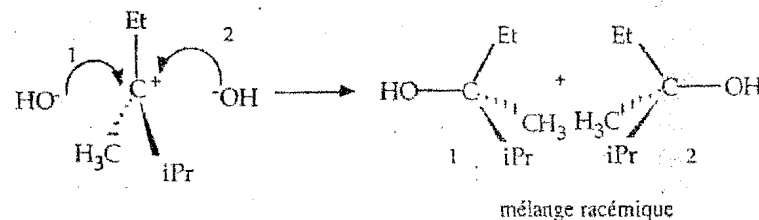
L'action de OH⁻ sur le 3-chloro-2,3-diméthylpentane (R) se fait en deux étapes. Quel est le composé intermédiaire obtenu lors de la première étape (lente) ? Dans la deuxième étape deux mécanismes sont en compétition. Lesquels ? Le premier donne un mélange de deux composés. Quels sont-ils ? Quelles sont leurs configurations absolues ? Quel est ce composé obtenu par le deuxième mécanisme ?

SOLUTION :

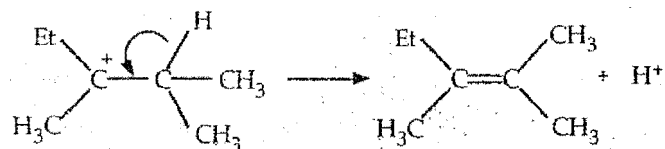
Le composé intermédiaire est un carbocation :



Les deux mécanismes mis en jeu sont : la substitution nucléophile et l'élimination :

* S_N1

mélange racémique

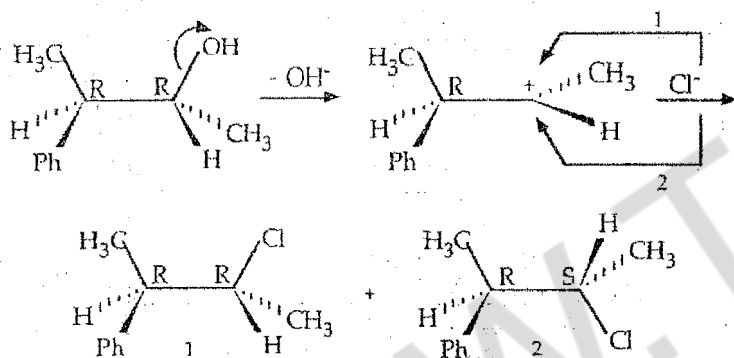
* E₁

c'est l'alcène le plus substitué qui se forme.

EXERCICE N°4

Le 3-phénylbutan-2-ol (2R, 3R), traité par HCl conduit au 3-phényl-2-chlorobutane. Le mécanisme est S_N1, cependant on observe un pouvoir rotatoire pour le produit de la réaction. Proposer une explication sachant que la substitution est complète.

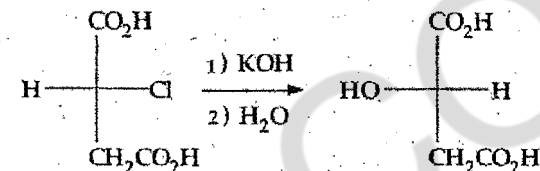
SOLUTION :

Le mécanisme S_N1 :

On obtient un mélange de deux diastéréoisomères optiquement actif.

EXERCICE N°5

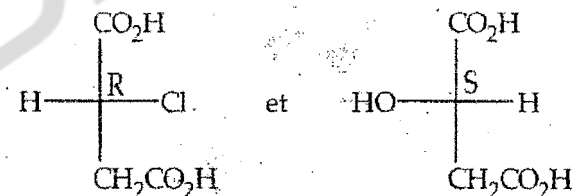
Une synthèse stéréospécifique de l'acide (-) malique à partir de l'acide (+) chlorosuccinique s'effectue par la réaction :



- 1) Donner la configuration absolue des carbones asymétriques des deux composés.
- 2) En déduire l'ordre de vitesse et écrire l'équation de vitesse de la réaction.
- 3) Donner le mécanisme de cette réaction.

SOLUTION :

1)

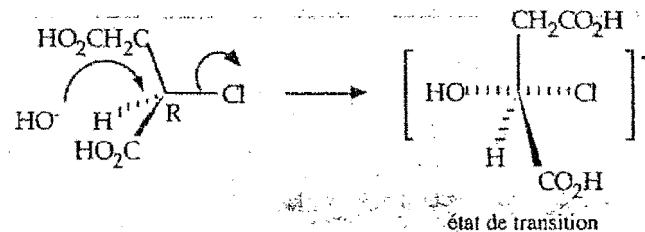


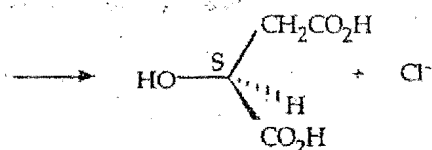
L'acide (+) chlorosuccinique est de configuration R, alors que l'acide (-) malique est de configuration S, il y a eu donc une inversion de configuration au cours de cette réaction (Inversion de Walden).

2) Puisqu'il y a inversion de configuration, cela est caractéristique d'une substitution nucléophile d'ordre 2 (S_N2). L'équation de vitesse s'écrit :

$$v = k.[\text{KOH}].[\text{acide succinique}]$$

3) La réaction s'effectue en une seule étape selon le mécanisme suivant :

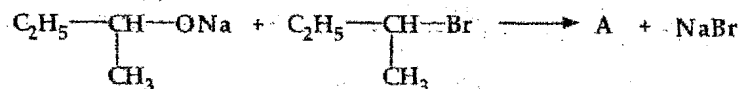




C'est une réaction stéréospécifique c'est-à-dire qu'elle conduit à un seul stéréoisomère.

EXERCICE N°6

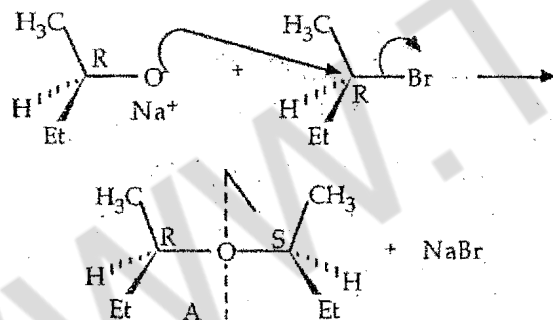
On fait réagir l'isobutyrate de sodium (R) sur le 2-bromobutane (R). La réaction est d'ordre 2.



- 1) Détailler le mécanisme de cette réaction.
- 2) Préciser la configuration de A.
- 3) A est-il optiquement actif ?

SOLUTION :

1) Le mécanisme de cette réaction de substitution nucléophile d'ordre 2 est le suivant :



La réaction se fait avec inversion de configuration du dérivé bromé et par passage par un état de transition.

- 2) La configuration du composé A est (R, S).
- 3) Le composé A admet un plan de symétrie, il est donc achiral et par conséquent inactif par compensation.

EXERCICE N°7

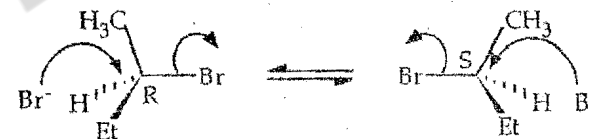
Expliquer pourquoi en présence d'ions bromures (Br^-), on observe la racémisation progressive d'un énantiomère pur du 2-bromobutane alors que l'équation de vitesse de la réaction est de la forme : $v = k[2\text{-bromobutane}][\text{Br}^-]$

SOLUTION :

L'expression de la vitesse de la réaction $v = k[2\text{-bromobutane}][\text{Br}^-]$ montre qu'il s'agit d'une substitution nucléophile d'ordre 2.

Le bromure se comporte ici à la fois comme nucléophile et nucléofuge. La racémisation s'explique par le fait qu'il y a établissement d'un équilibre dynamique puisqu'il y a attaque des deux énantiomères R et S par le même réactif nucléophile Br^- :

Considérons par exemple l'énantiomère de configuration R, le mécanisme de cette réaction est le suivant :



lorsque l'équilibre est atteint, on a 50% de chaque énantiomère d'où le mélange racémique.

EXERCICE N°8

- 1) Le pouvoir rotatoire spécifique du R(-) 2-bromooctane est $[\alpha] = -36^\circ$. En pourcentage, quelle est la composition du mélange d'énantiomères du 2-bromooctane dont la rotation est de $+18^\circ$?
- 2) On fait réagir un échantillon de S(+) 2-bromooctane pur $[\alpha] = +36^\circ$ avec de la soude diluée, il se forme du R(-) octan-2-ol dont le pouvoir rotatoire spécifique à l'état pur est $[\alpha] = -10^\circ$. En fait la mesure expérimentale de l'activité optique du produit obtenu donne comme résultat : $-7^\circ 21'$. On donne la longueur du trajet optique $l = 1$ dm.

- a) Représenter la réaction en faisant appel à des produits de projection de Fischer.
- b) Calculer le pourcentage de chacun des énantiomères de l'alcool et en déduire le pourcentage de racémisation et celui d'inversion.
- c) En tirer une conclusion sur les mécanismes mis en jeu au cours de cette réaction.

SOLUTION :

La loi de Biot est $\alpha = [\alpha] \cdot l \cdot c$

1) Soit x la concentration en isomère de configuration R : $x = [R]$.

soit y la concentration en isomère de configuration S : $y = [S]$.

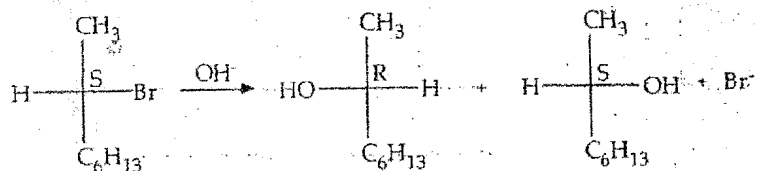
On pose : $x + y = 1$, ce qui donne $y = 1 - x$.

alors : $+18 = x \cdot (-36) \cdot l + (1 - x) \cdot (+36) \cdot l$. Cela donne $x = -18 / -72 = 0,25$

et $y = 1 - x = 1 - 0,25 = 0,75$

donc il y a 25% de configuration R et 75% de configuration S.

2) a) La réaction en projection de Fischer :



b) conc = 1

conc = x

conc = y

Nous avons : $x + y = 1$, ce qui donne $y = 1 - x$.

$-7,25 = x \cdot (-10^3) \cdot l + (1 - x) \cdot (+10^3) \cdot l$. Cela donne $x = 17,51 / 20^3 = 0,85$ de R et par conséquent $y = 0,15$ de S.

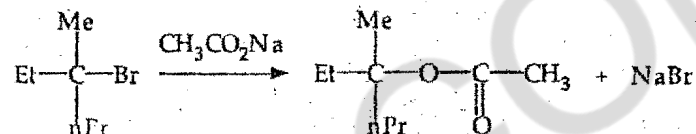
c'est la concentration la plus petite qui va servir pour déduire le pourcentage de racémisation. On a 0,15 de S et 0,85 de R. Pour faire un mélange racémique, il faut 0,15 de S et 0,15 de R. ce qui donne 0,30 (racémique) : cela veut dire 30% de racémisation par la réaction de substitution nucléophile d'ordre 1 (SN₁).

Il reste $0,85 - 0,15 = 0,70$ de R. Puisqu'on est parti de l'énantiomère S pur et on obtient 0,70 de R, cela veut dire que nous avons 70% d'inversion par la réaction de substitution nucléophile d'ordre 2 (SN₂).

c) Le mécanisme est donc à la fois SN₁ (30%) et SN₂ (70%).

EXERCICE N°9

La réaction des ions acétates dans l'acide acétique sur le 3-bromo-3-méthylhexane a lieu selon le schéma global suivant :



on constate que l'addition de l'acétate de sodium au mélange réactionnel ne modifie pas la vitesse de la réaction.

1) Quel est le type de cette réaction ? Ecrire l'équation de sa vitesse et déduire l'ordre cinétique de celle-ci.

2) En partant d'un énantiomère pur du dérivé bromé, on constate que le pouvoir rotatoire du mélange réactionnel déçoit (en valeur absolue) puis s'annule. Donner le mécanisme réactionnel et expliquer ce phénomène.

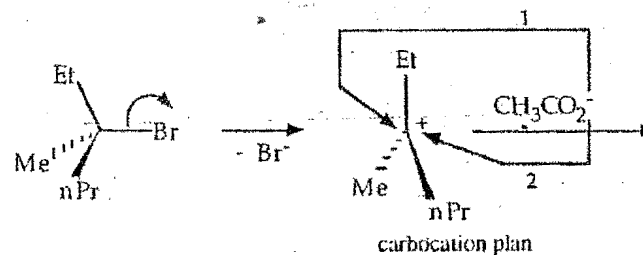
3) L'addition de l'eau au mélange accélère considérablement la vitesse de la réaction. Justifier ce fait sachant que l'eau est un solvant plus ionique que l'acide acétique.

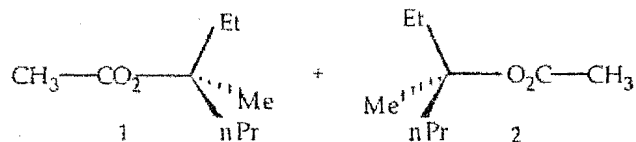
SOLUTION :

1) C'est une réaction de substitution nucléophile SN₁. L'addition de l'acétate de sodium ne modifiant pas la vitesse de la réaction, cela veut dire que la vitesse de la réaction est indépendante de la concentration des ions acétates et par conséquent, la réaction est monomoléculaire (d'ordre 1) :

$$v = k \cdot [\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Br}]$$

2) Si on part de l'énantiomère R par exemple, on écrira le mécanisme suivant :





3) Le solvant ionisant protique (eau) favorise la rupture hétérolytique de la liaison C - Br, il y a donc augmentation de la vitesse de formation du carbocation.

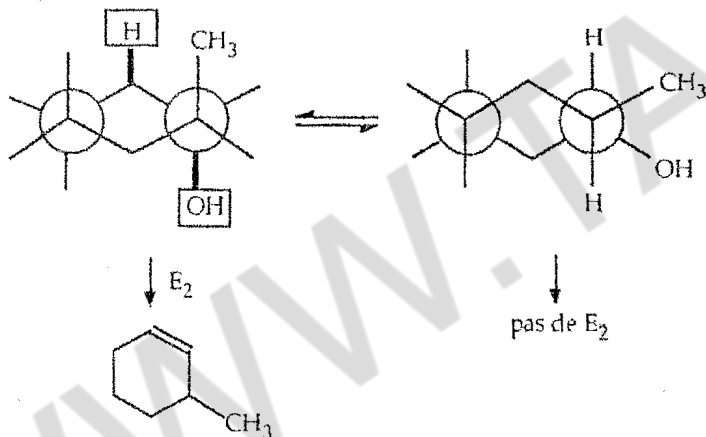
EXERCICE N° 10

La déshydratation des isomères Cis et Trans du 2-méthylcyclohexanol s'effectue en milieu acide suivant le mécanisme E_2 . Donner à l'aide des projections de Newman, les structures des divers composés susceptibles d'être formés au cours de cette réaction.

SOLUTION :

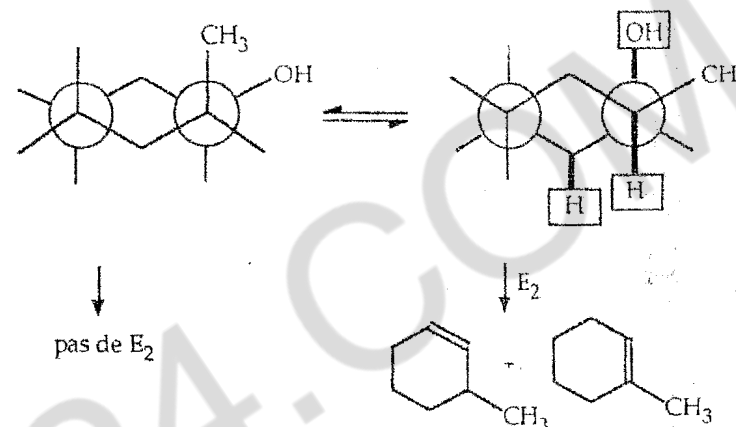
L'élimination bimoléculaire (E_2) se fait uniquement si les groupes partants sont anti-axiaux ou Trans diaxiaux.

* Isomère Trans :



On obtient ici un seul composé.

* Isomère Cis :



Le mécanisme E_2 conduit ici à deux composés isomères.

EXERCICE N°11

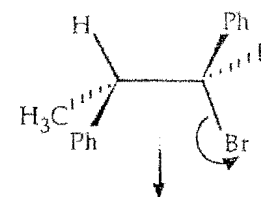
En traitant un des stéréoisomères du 1-bromo-1,2-diphénylpropane par la potasse, on obtient le (Z) 1,2-diphénylpropène.

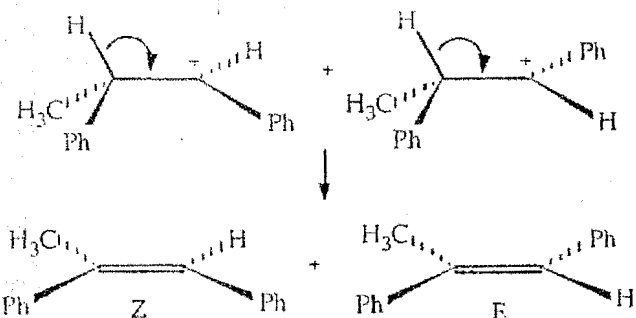
Quel mécanisme proposez-vous ? Quel était le diastéréoisomère utilisé au départ ? Donnez sa configuration absolue.

SOLUTION :

C'est une réaction d'élimination qui peut être d'ordre 1 ou 2.

*) mécanisme d'élimination E_1 :

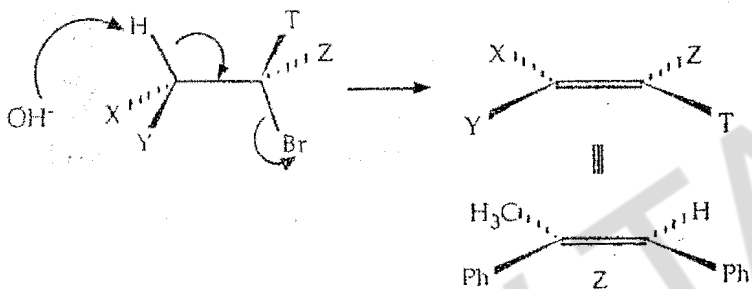




La réaction n'est donc pas stéréospécifique, car il y a libre rotation autour de la liaison C - C σ , l'élimination conduit à un mélange des deux isomères Z et E.

*1) mécanisme d'élimination E₂ :

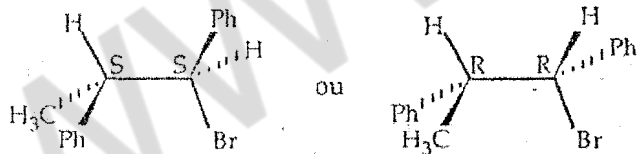
Pour que ce mécanisme soit possible, il faut que les deux groupes partants soient en position anti.



La réaction, selon E₂, est stéréospécifique, et puisque le seul produit obtenu est l'isomère Z, on peut écrire :

X = CH₃ ; Y = Ph ; Z = H et T = Ph

ce qui veut dire que le composé de départ est le diastéréoisomère Threo :



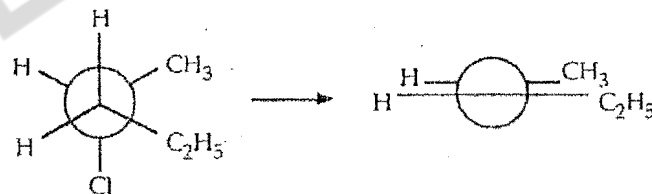
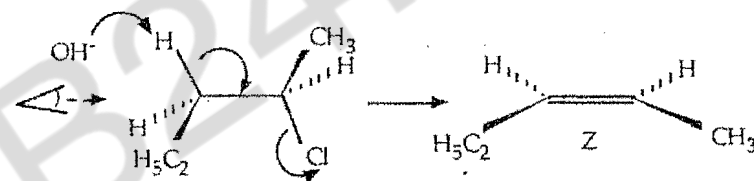
EXERCICE N°12

Utiliser l'analyse conformationnelle pour expliquer les pourcentages relatifs Z(15%) et E(85%) du pent-2-ène obtenu par déshydrochloruration du 2-chloropentane. On admettra que le mécanisme de la réaction d'élimination est de type E₂.

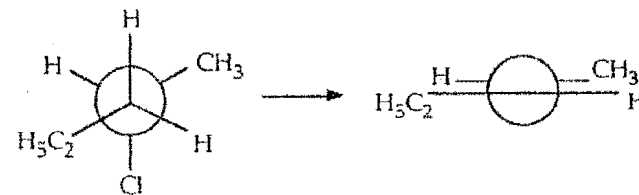
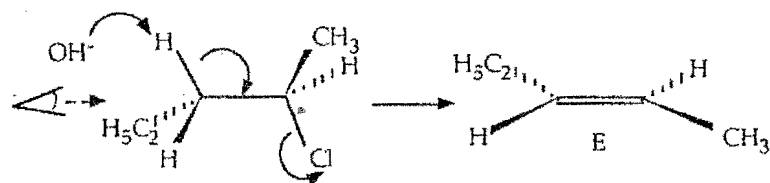
SOLUTION :

mécanisme d'élimination du type E₂.

On admet que les groupements les plus volumineux sont C₂H₅ - et CH₃ - la conformation décalée gauche (moins stable) donne seulement 15% en isomère Z :

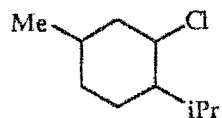


alors que la conformation décalée anti (plus stable), donne 85% en isomère E :



EXERCICE N°13

A la formule plane suivante :



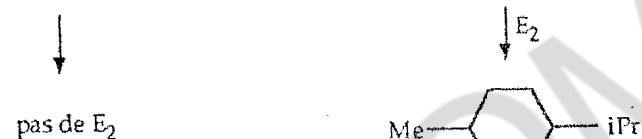
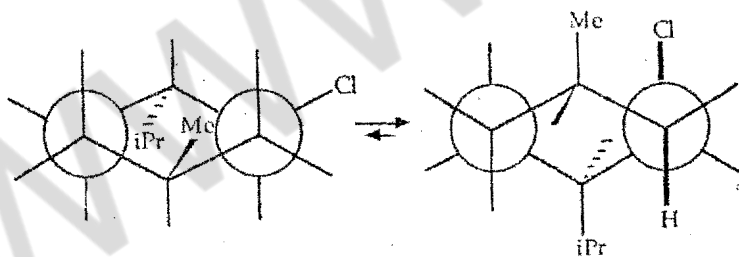
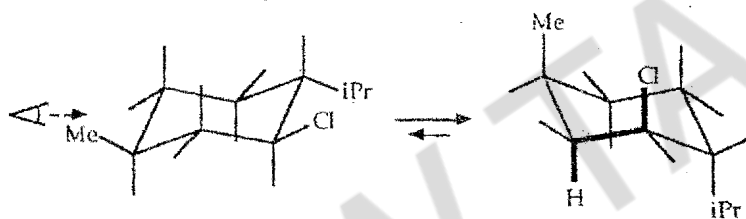
correspondent deux composés : le chlorure de menthyle où tous les substituants sont équatoriaux et le chlorure de néomenthyle où le chlore est en position axiale.

Quel sera théoriquement le stéréoisomère se prêtant le plus facilement à une élimination E_2 et quels seront les produits d'élimination obtenus à partir des deux chlorures et leurs importance relative ?

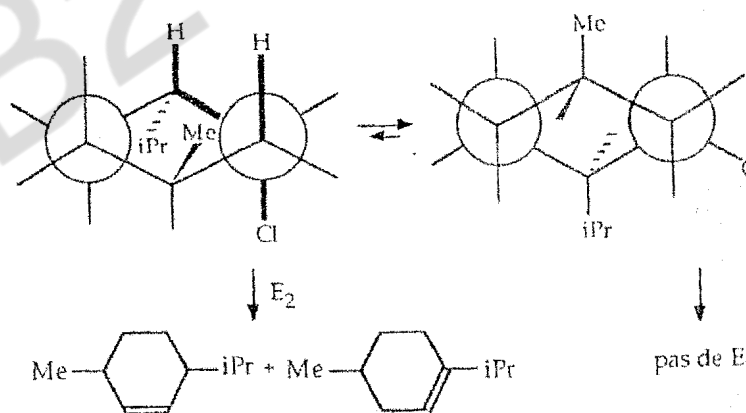
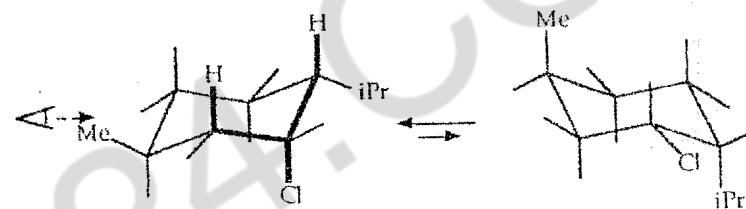
SOLUTION :

Pour que le mécanisme E_2 soit possible, il faut que les deux groupes partants soient en position anti ou Trans diaxiale

Pour le chlorure de menthyle :



Pour le chlorure de néomenthyle :



C'est donc le chlorure de néomenthyle qui se prête le plus facilement à une élimination d'ordre 2 (E_2).