

DEPARTEMENT DE CHIMIE

FILIERE SVTU/S2

TRAVAUX DIRIGES RESOLUS

CHIMIE ORGANIQUE

Préparés par : Pr. A. Tikad
Pr. A. Amechrouq

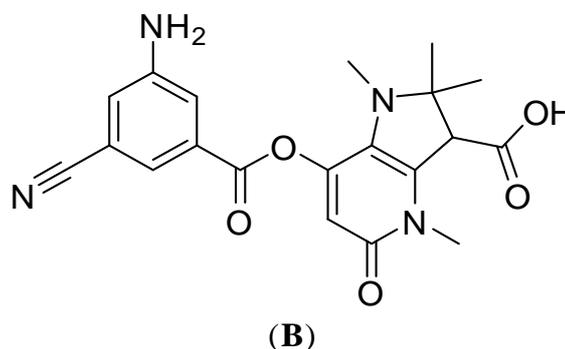
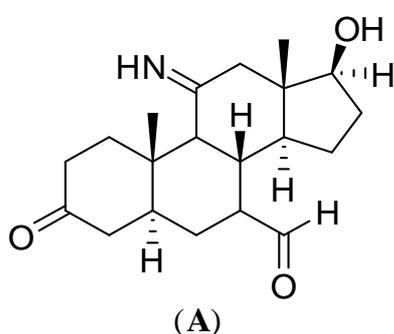
ANNEE UNIVERSITAIRE : 2018-2019

Travaux dirigés de chimie organique
Filière SVTU-S2

Série N° 1

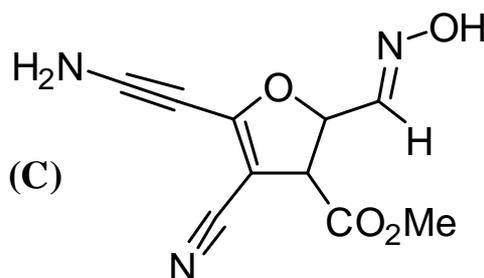
Exercice 1 :

Encerclez et nommez les groupements fonctionnels qui contiennent des atomes d'oxygène et/ou d'azote dans les molécules suivantes :



Exercice 2 :

Déterminez l'hybridation des carbones et des hétéroatomes dans la molécule suivante :



Exercice 3 :

Donnez les formules topologiques des molécules suivantes :

- 1) 2-Hydroxyhex-1-én-4-yn-3-one
- 2) *N*-méthyl-*N*-propyl-2-formyl-5-iodooctanamide
- 3) 4-Ethyl-2,2,7-triméthylnon-3-én-5-ol
- 4) 2,2-Dibromo-6-fluoro-4-isopropylhept-4-éнал

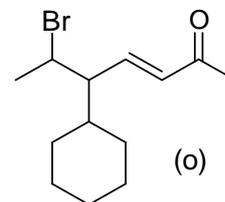
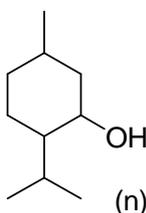
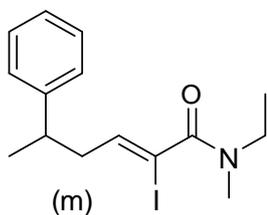
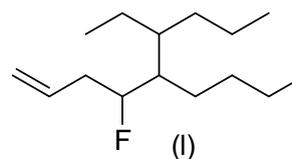
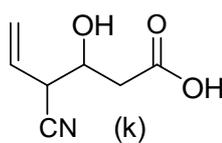
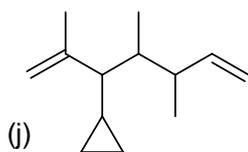
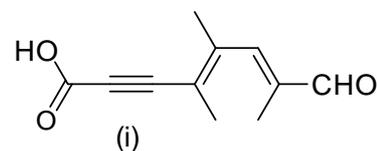
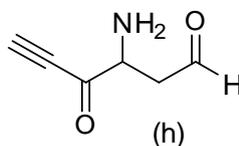
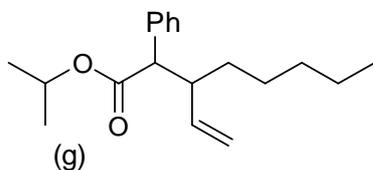
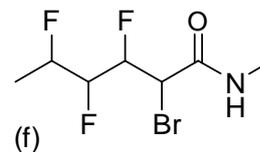
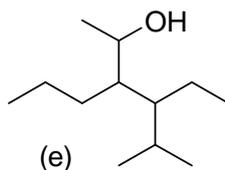
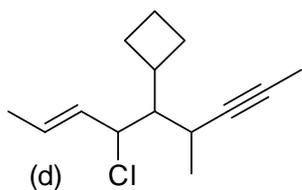
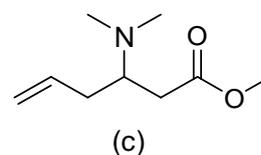
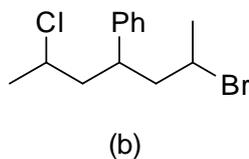
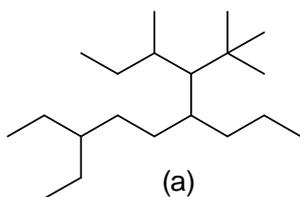
5) 6-Amino-3-chloro-5-hydroxyheptan-2-one

6) Acide 2-cyano-4-oxopent-2-énoïque

7) 2-Chloro-3-isopropylcyclobutanone

Exercice 4 :

Donnez le nom systématique de chacune des molécules suivantes selon les règles de nomenclature de l'IUPAC :



Travaux dirigés de chimie organique Filière SVTU-S2

Série N° 2

Exercice 1 :

Représentez tous les isomères de constitution de formule moléculaire suivante (calculez le nombre d'insaturation de chaque molécule) :



Exercice 2 :

1) Dessinez les deux conformations chaise de chacune des molécules suivantes :

a) *Cis*-1,4-dibromocyclohexane

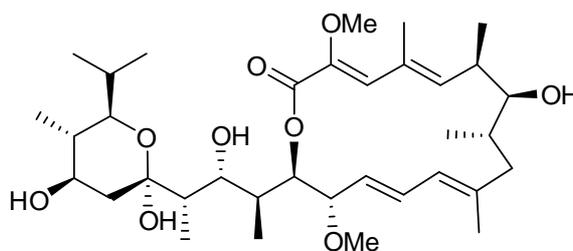
b) *Trans*-1,4-dibromocyclohexane

2) Parmi les quatre conformations laquelle est la plus stable ? justifiez votre réponse.

3) Donnez la représentation de Newman de la conformation la plus stable (on regardera le long des liaisons C1-C6 et C3-C4).

Exercice 3 :

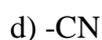
Présentez par un astérisque (*) les carbones asymétriques et précisez la configuration (*Z*) ou (*E*) des doubles liaisons appartenant au composé naturel suivant :



Bafilomycin

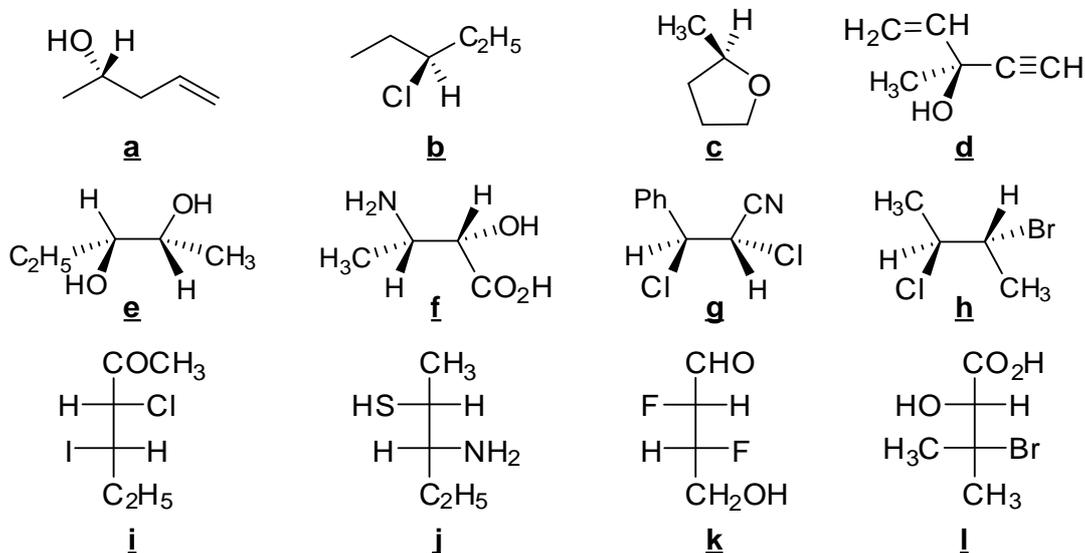
Exercice 4 :

Selon la règle séquentielle de Cahn-Ingold-Prelog (CIP), classez par ordre de priorité les substituants suivants :



Exercice 5 :

Déterminez la configuration absolue (R, S) des carbones asymétriques dans les molécules suivantes :



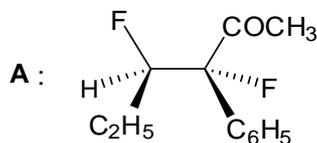
Exercice 6 :

Dessinez les structures de chacune des molécules suivantes en montrant clairement la configuration absolue de chaque carbone asymétrique :

- a) (R)-3-Bromo-3-méthylhexane
 b) Acide (2S,4R)-4-amino-2-cyanopentanoïque
 c) (R)-2-Chloro-3-méthylbutane
 d) (5S,3Z)-4-chloro-5-Fluorohex-3-én-2-one
 e) (3R,5S)-3-Hydroxy-5-méthylheptanal
 f) (1R,3S)-1-Iodo-3-méthylcyclopentane

Exercice 7 :

On considère le composé **A** dont la représentation en perspective de Cram est la suivante :



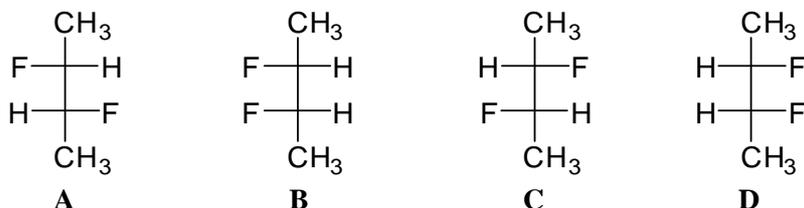
- a) Déterminez la **configuration absolue (R, S)** des carbones asymétriques du composé **A**.
 b) Représentez en projection de **Newman** toutes les conformations décalées et éclipsées du composé **A** selon l'axe **C3-C4**.
 c) Représentez en projection de **Fischer** le composé **A**.
 d) Représentez en projections de **Cram** et **Fischer** l'**inverse optique** de **A** en indiquant la configuration absolue de ses carbones asymétriques.

Travaux dirigés de chimie organique
Filière SVTU-S2

Série N° 3

Exercice 1 :

On considère les représentations de Fischer des molécules suivantes :



- Déterminez la **configuration absolue** des carbones asymétriques pour chaque représentation.
- Quelle est la relation stéréochimique “**énantiomères, diastéréoisomères ou méso**” entre les différents isomères ?
- Déterminez les molécules chirales et achirales.
- Représentez la molécule **A** en projection de **Newman** avec les deux groupements CH₃ en *Syn* et *Anti*, et la molécule **B** en projection de **Cram**.

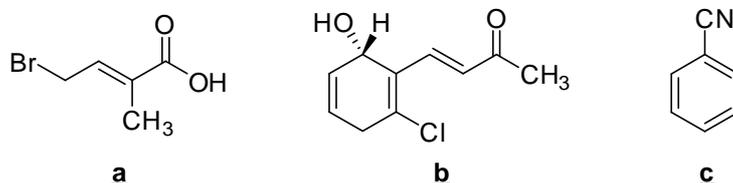
Exercice 2 :

On considère le composé **A** : $\text{H}_3\text{C}-\text{CHF}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHBr}-\text{CH}_3$

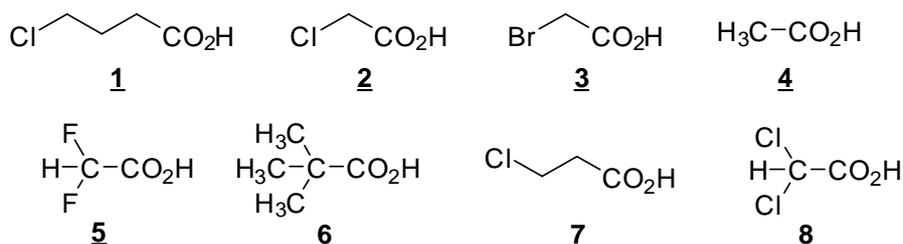
- Combien y a-t-il de stéréoisomères possibles de **A** ? indiquez-les par leurs configurations.
- Donnez la représentation en perspective de Cram des isomères (2R,3E,5S) et (2S,3E,5R).

Exercice 3 :

- Donnez toutes les formes limites et l'hybride de résonance des molécules suivantes :



- Classez ces acides carboxyliques par ordre décroissant de pKa. Justifiez votre réponse.

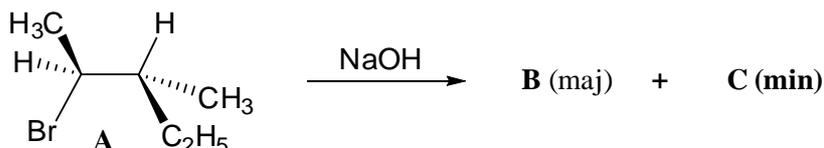


Travaux dirigés de chimie organique
Filière SVTU-S2

Série N° 4

Exercice 1 :

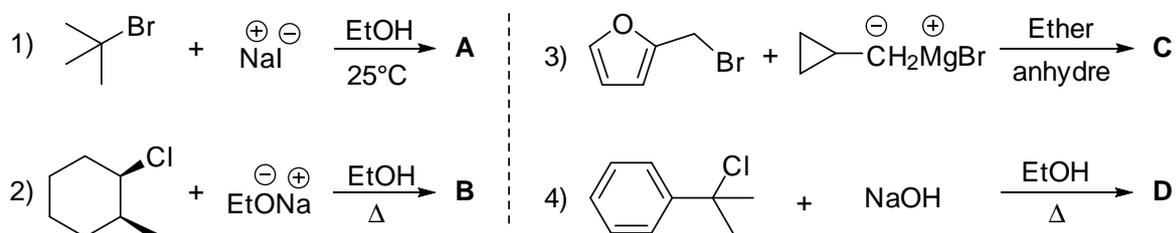
Le traitement du composé **A** avec de la soude à chaud conduit à la formation des deux produits **B** (majoritaire) et **C** (minoritaire) :



- 1) Sachant que la vitesse est $V = [A] [OH^-]$, de quelle réaction s'agit-il ?
- 2) Donnez le mécanisme expliquant la formation des composés **B** et **C** ainsi que leurs configurations.
- 3) Justifiez la formation majoritaire de **B**.

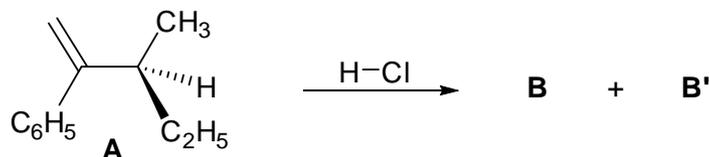
Exercice 2 :

Donnez la structure des produits **A**, **B**, **C** et **D** des réactions suivantes :



Exercice 3 :

On considère la réaction suivante :



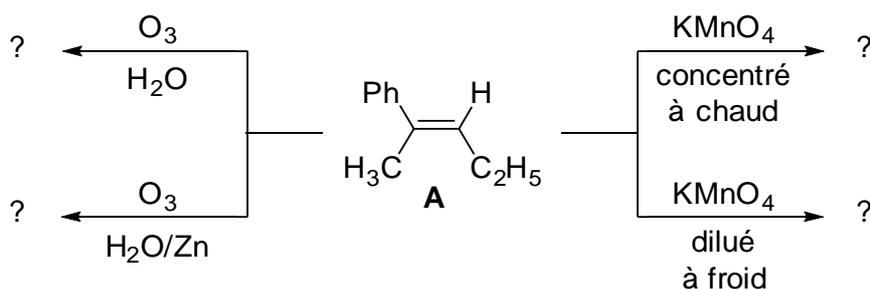
- 1) De quelle réaction s'agit-il ?
- 2) Donnez le mécanisme de la réaction, en précisant la configuration absolue des produits obtenus.
- 3) Quelle relation stéréochimique existe-t-il entre **B** et **B'** ?

Travaux dirigés de chimie organique
Filière SVTU-S2

Série N° 5

Exercice 1 :

L'alcène **A** de configuration (*E*) a subi plusieurs réactions d'oxydation ci-dessous, soit par ozonolyse soit en présence de KMnO_4 :



1) Trouvez le(s) produit(s) de chaque réaction en indiquant la configuration absolue des carbones asymétriques s'il y en a.

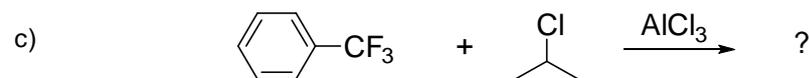
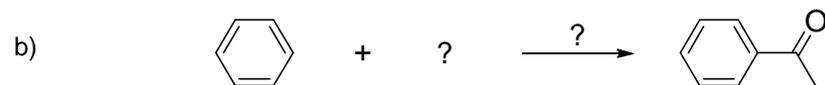
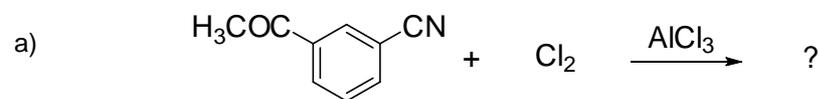
2) L'hydratation de l'alcène **A** avec de l'eau en présence d'une quantité catalytique de H_2SO_4 conduit à un mélange racémique.

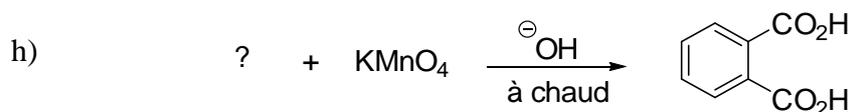
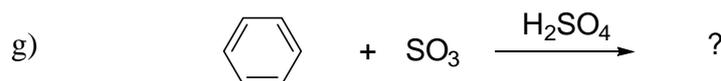
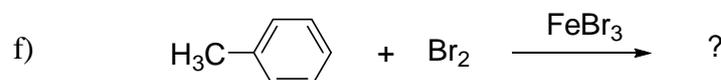
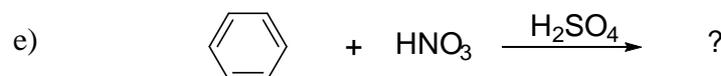
a) Détaillez le mécanisme de la réaction, en précisant la configuration absolue des deux produits obtenus.

b) Donnez la nomenclature systématique complète des produits obtenus.

Exercice 2 :

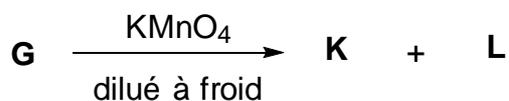
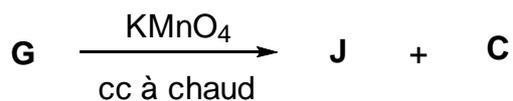
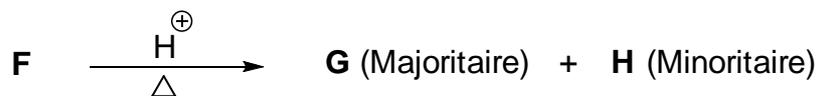
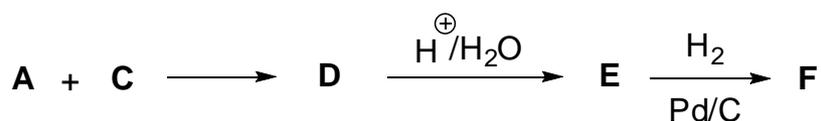
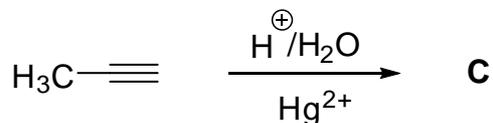
Complétez chacune des réactions suivantes :





Exercice 3 :

Identifiez les composés A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K et L :

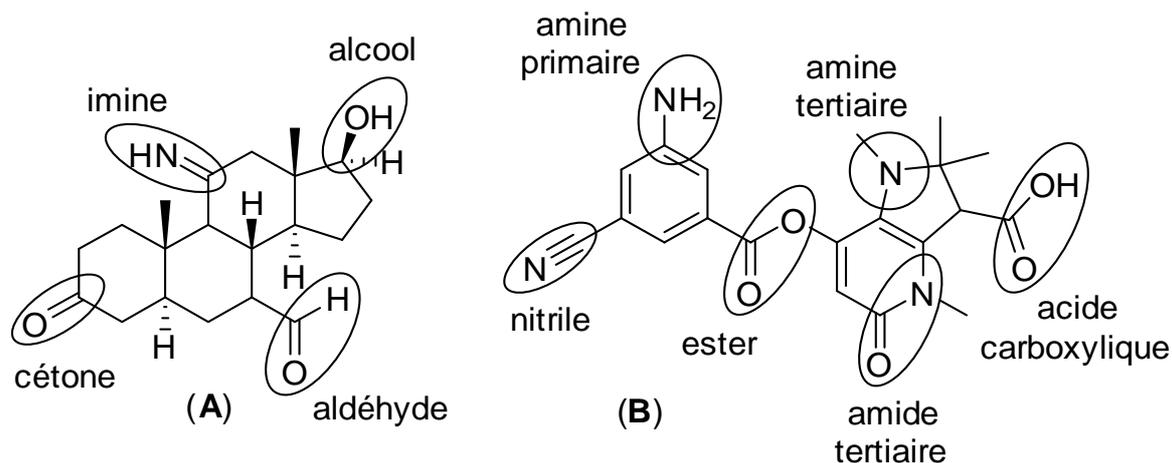


Corrections

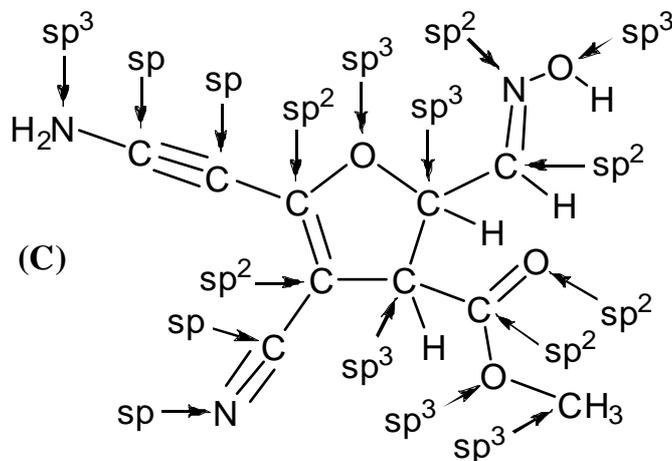
Travaux dirigés de chimie organique
Filière SVTU-S2

Série N° 1

Corrigé exercice 1 :

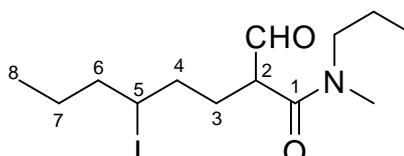
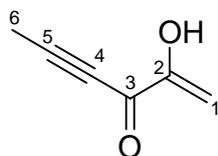


Corrigé exercice 2 :

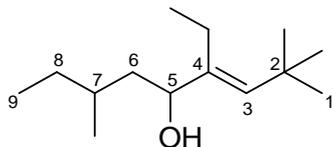


Corrigé exercice 3 :

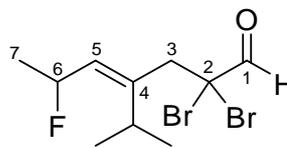
- 1) 2-Hydroxyhex-1-én-4-yn-3-one 2) *N*-méthyl-*N*-propyl-2-formyl-5-iodooctanamide



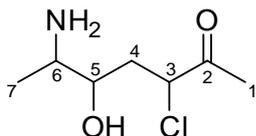
3) 4-Ethyl-2,2,7-triméthylnon-3-én-5-ol



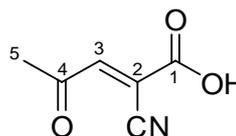
4) 2,2-Dibromo-6-fluoro-4-isopropylhept-4-énal



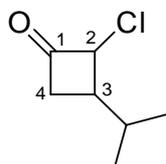
5) 6-Amino-3-chloro-5-hydroxyheptan-2-one



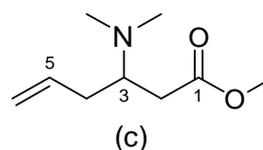
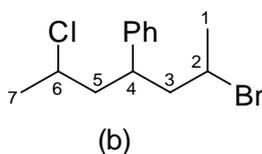
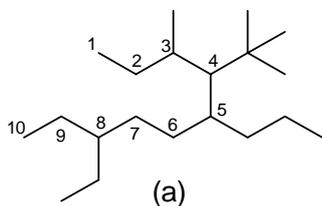
6) Acide 2-cyano-4-oxopent-2-énoïque



7) 2-Chloro-3-isopropylcyclobutanone



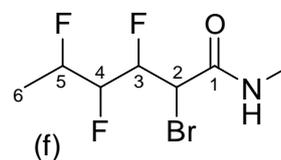
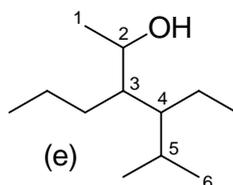
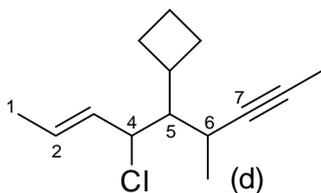
Corrigé exercice 4 :



(a) : 8-Ethyl-3-méthyl-5-propyl-4-*tert*-butyldecane

(b) : 2-Bromo-6-chloro-4-phénylheptane

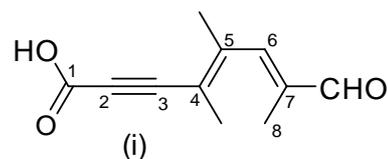
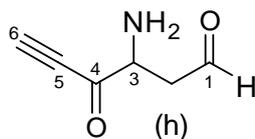
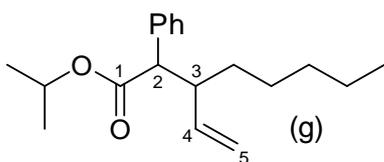
(c) : 3-*N,N*-diméthylaminohex-5-énoate de méthyle



(d) : 4-Chloro-5-cyclobutyl-6-méthylnon-2-én-7-yne

(e) : 4-Ethyl-5-méthyl-3-propylhexan-2-ol

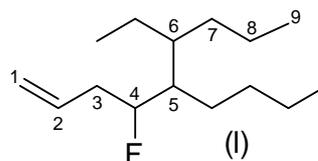
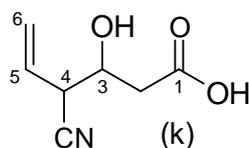
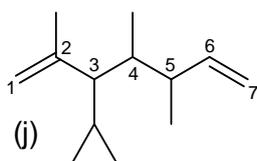
(f) : *N*-méthyl-2-bromo-3,4,5-trifluorohexanamide



(g) : 3-Pentyl-2-phénylpent-4-énoate d'isopropyle

(h) : 3-Amino-4-oxohex-5-ynal

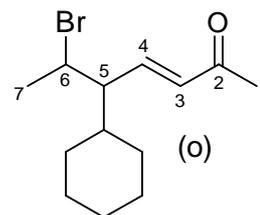
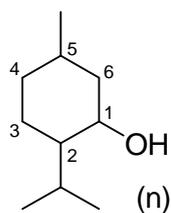
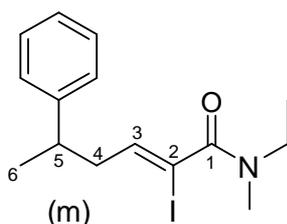
(i) : Acide 7-formyl-4,5-diméthyl-octa-4,6-diène-2-ynoïque



(j) 3-Cyclopropyl-2,4,5-triméthylhepta-1,6-diène

(k) Acide 4-cyano-3-hydroxyhex-5-énoïque

(l) 5-Butyl-6-éthyl-4-fluoronon-1-ène



(m) : N-Ethyl-N-méthyl-2-iodo-5-phénylhex-2-énamide

(n) : 2-Isopropyl-5-méthylcyclohexanol

(o) : 6-Bromo-5-cyclohexylhept-3-én-2-one

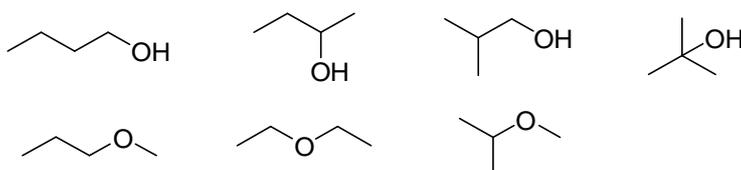
Travaux dirigés de chimie organique
Filière SVTU-S2

Série N° 2

Corrigé exercice 1 :

a) Pour la formule brute $C_xH_yO_zN_t$, le nombre d'insaturation $Ni = (2x+2-y+t)/2$.

Pour $C_4H_{10}O$, $Ni = (8+2-10+0)/2 = 0$. Les isomères de constitution possibles sont :



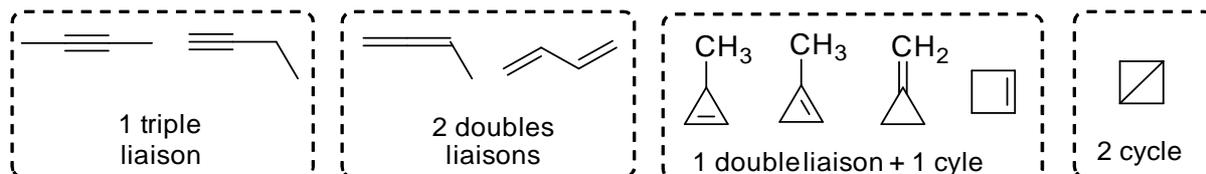
b) C_2H_5N , le nombre d'insaturation $Ni = (4+2-5+1)/2 = 1$ (c'est-à-dire : une double liaison ou un cycle)

Donc les isomères de constitution possibles sont :



c) C_4H_6 , le nombre d'insaturation $Ni = (8+2-6+0)/2 = 2$ (c'est-à-dire : 1 triple liaison, 2 doubles liaisons, 2 cycles ou une double liaison et un cycle).

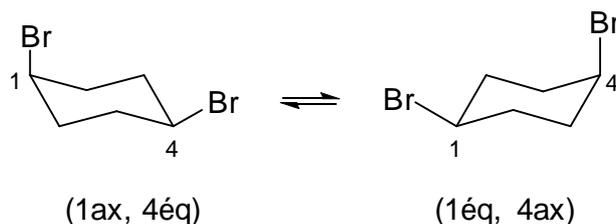
Donc les isomères de constitution possibles sont :



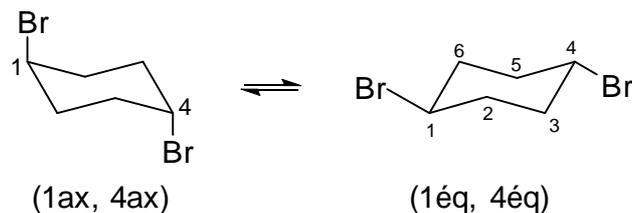
Corrigé exercice 2 :

1) Les deux conformations chaise du 1,4-dibromocyclohexane :

a) *Cis*-1,4-dibromocyclohexane

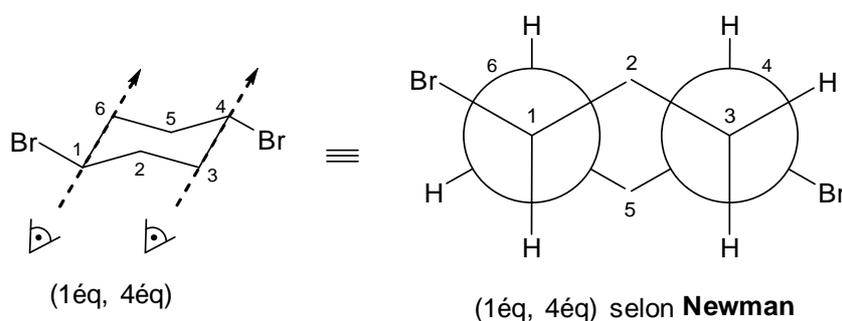


b) *Trans*-1,4-dibromocyclohexane



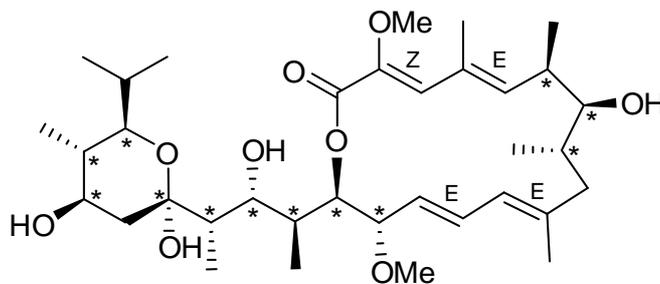
2) Le conformère le plus stable est (1éq,4éq) car c'est celui où les interactions 1,3-diaxiales sont minimales.

3) La représentation de Newman de la conformation la plus stable (1éq,4éq) (on regardera le long des liaisons C1-C6 et C3-C4).



Corrigé exercice 3 :

Les carbones asymétriques sont présentés par un astérisque (*) :



Bafilomycin

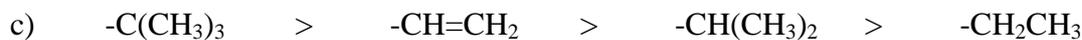
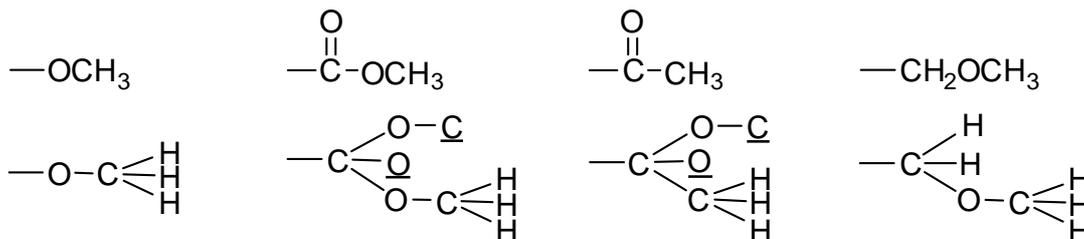
Corrigé exercice 4 :

Selon la règle séquentielle de Cahn-Ingold-Prelog (CIP), le classement par ordre de priorité des substituants est le suivant :

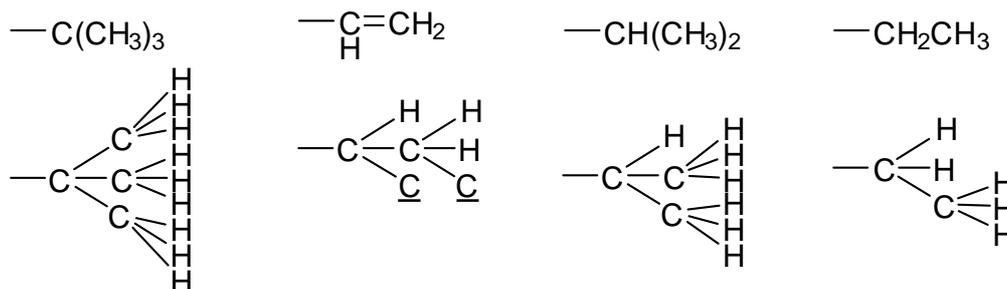
a) $-I > -Cl > -CH_2Br > -CH_2F$

b) $-OCH_3 > -COOCH_3 > -COCH_3 > -CH_2OCH_3$

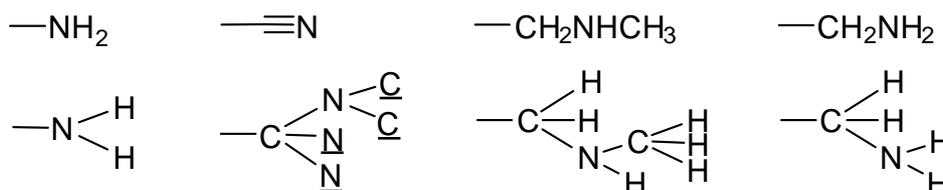
Justification:



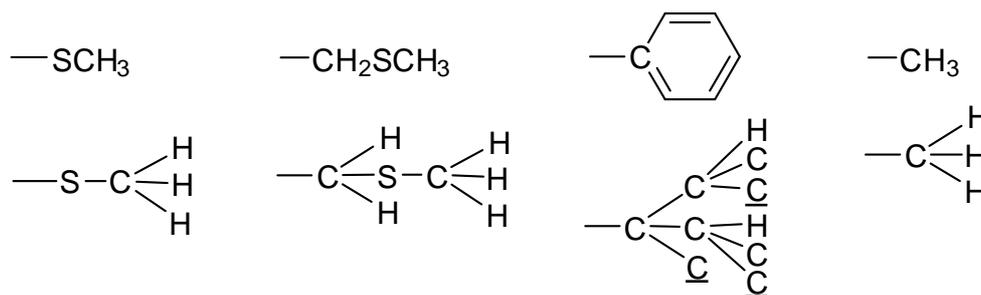
Justification:



Justification:

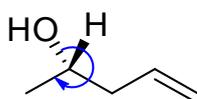


Justification:

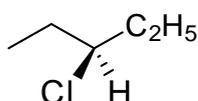


Corrigé exercice 5 :

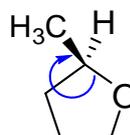
Détermination de la configuration absolue (R,S) des carbones asymétriques :



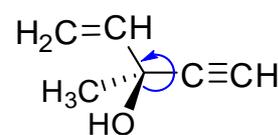
a (S)



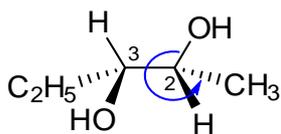
b (ni R ni S)



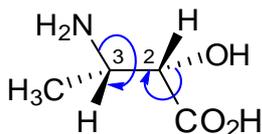
c (R)



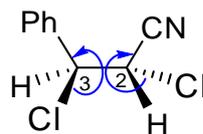
d (S)



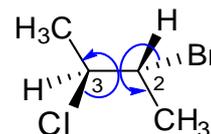
e (2R,3R)



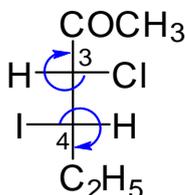
f (2S,3S)



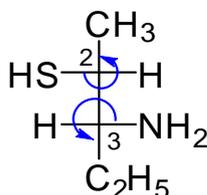
g (2S,3S)



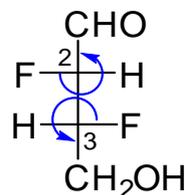
h (2R,3S)



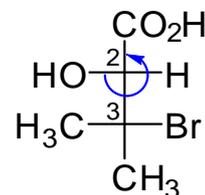
i (3S,4S)



j (2R,3R)



k (2R,3R)

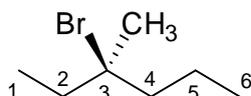


l (2R)

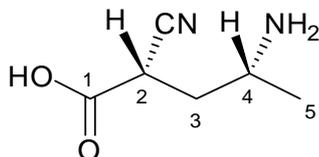
Corrigé exercice 6 :

Les structures de chacune des molécules avec la configuration absolue des carbones asymétriques :

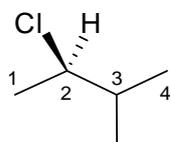
a) (R)-3-Bromo-3-méthylhexane :



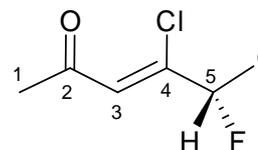
b) Acide (2S,4R)-4-amino-2-cyanopentanoïque :



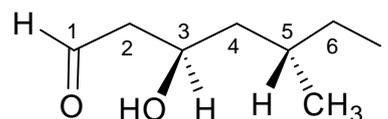
c) (R)-2-Chloro-3-méthylbutane :



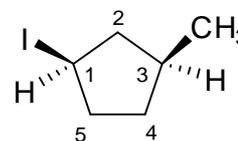
d) (5S,3Z)-4-Chloro-5-fluorohex-3-én-2-one :



e) (3R,5S)-3-Hydroxy-5-méthylheptanal :



f) (1R,3S)-1-Iodo-3-méthylcyclopentane :



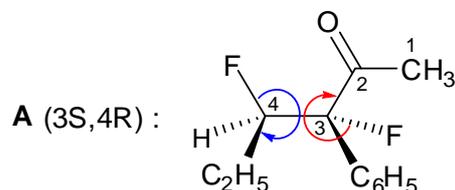
Corrigé exercice 7 :

a) Détermination de la configuration absolue (R, S) :

Selon la règle de Cahn-Ingold et Prelog l'ordre de priorité est :

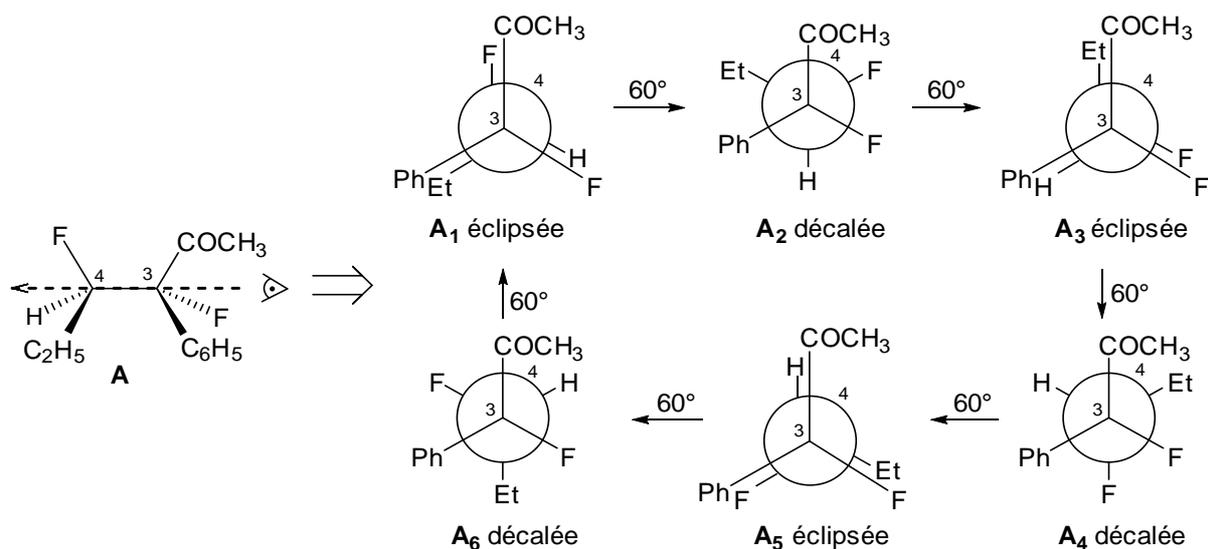
- Pour C₃* : F > C₄* > COCH₃ > C₆H₅ avec le 4^{ème} élément en avant).
- Pour C₄* : F > C₃* > C₂H₅ > H

Pour le carbone asymétrique 3, le 4ème élément (C_6H_5) est en avant donc la configuration absolue de ce dernier est l'inverse de ce qu'on trouve après rotation.



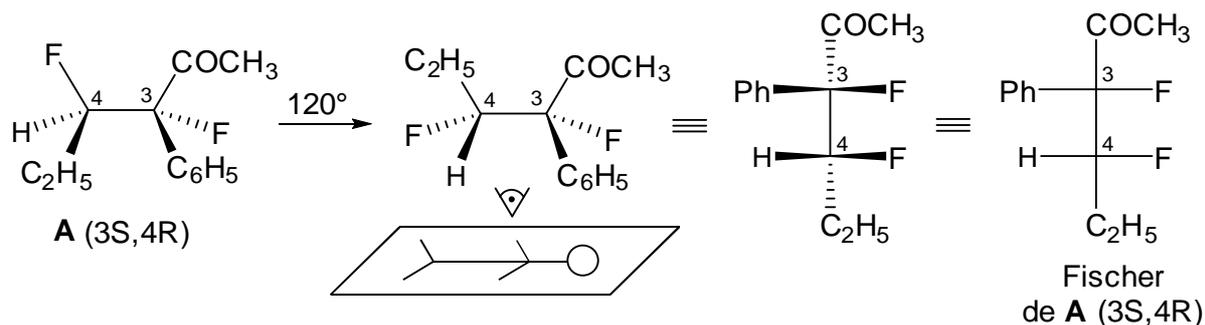
b) Projections de **Newman** du composé **A** :

Pour décrire les différentes conformations du composé **A**, on représente la molécule en Newman suivant l'axe de la liaison **C3-C4**. La rotation d'un angle de 60° permet d'avoir au total six conformations (**A₁-A₆**), trois éclipsées et trois décalées :



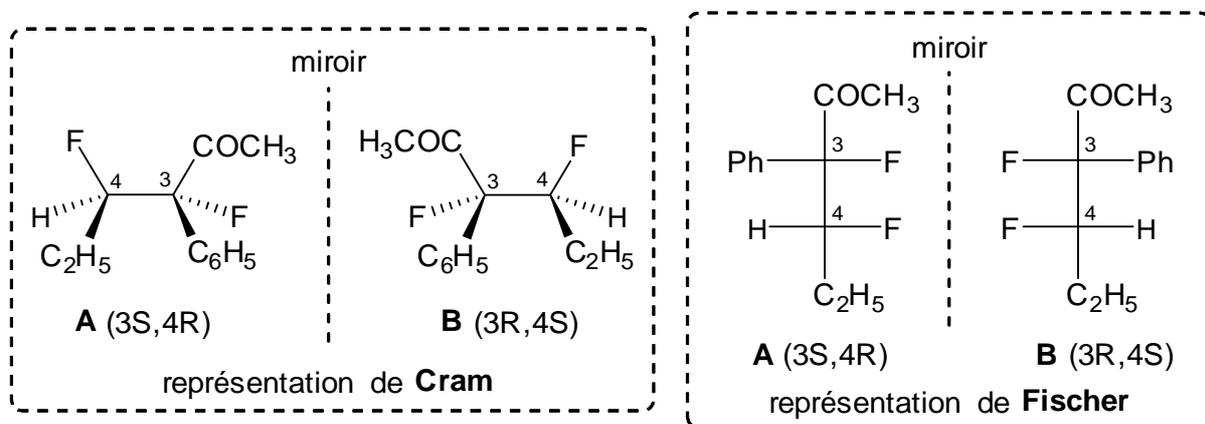
c) Représentation de **Fischer** du composé **A** :

Pour la représentation de Fischer du composé **A** on doit d'abord effectuer une rotation de 120° du centre C_4^* autour de l'axe **C3-C4** pour transcrire la chaîne carbonée dans le plan. Ensuite, l'observateur doit regarder dans le sens opposé de la chaîne carbonée de telle sorte que les substituants horizontaux soient vers l'avant et les substituants verticaux de la chaîne carbonée ($COCH_3$ et C_2H_5) soient vers l'arrière. Noter bien que la tête de l'observateur doit être placée vers le carbone le plus oxydé (dans notre cas c'est le groupement $COCH_3$).



d) Représentation en projections de **Cram** et **Fischer** de l'**inverse optique** de (A) :

L'inverse optique du composé A c'est son énantiomère, c'est-à-dire son image dans un miroir :

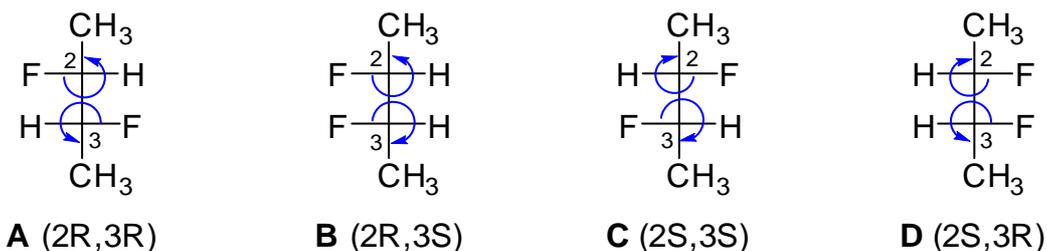


Travaux dirigés de chimie organique
Filière SVTU-S2

Série N° 3

Corrigé exercice 1 :

a) Détermination de la configuration absolue :



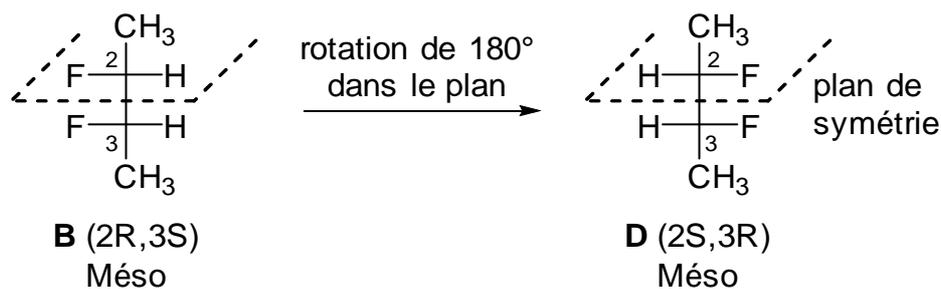
b) Relation stéréochimique entre les différents isomères :

Diastéréoisomères : **A** et **B**; **A** et **D**; **B** et **C**; **C** et **D**.

Enantiomères : **A** et **C**.

Méso : **B** et **D**.

Les deux molécules **B** (2R,3S) et **D** (2S,3R) sont identiques puisqu'elles possèdent un plan de symétrie. Si on fait une rotation de 180° de la molécule **B** dans le plan de la feuille on tombe sur la molécule **D**. Dans ce cas, on dit que les deux molécules **B** et **D** sont **Méso**.

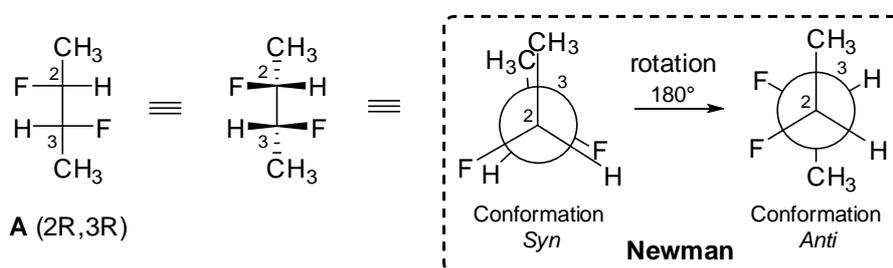


c) Détermination des molécules chirales et achirales :

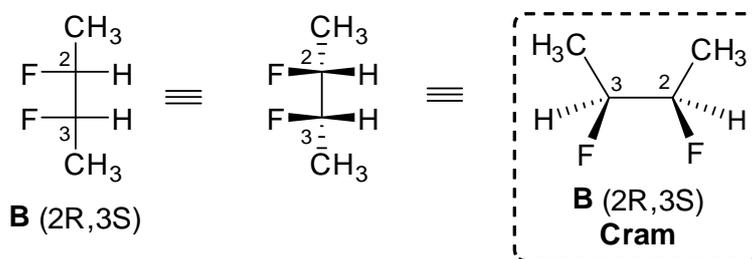
Les molécules chirales sont : **A** et **C** car elles ont 2 carbones asymétriques et ne possèdent ni plan ni centre de symétrie.

Les molécules achirales sont : **B** et **D** car elles possèdent un plan de symétrie.

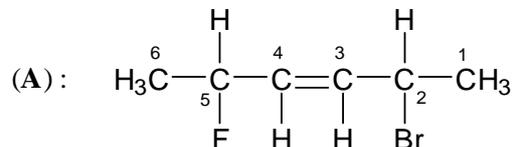
d) Représentation de Newman de la molécule **A** avec les deux groupements CH_3 en *Syn* et *Anti* :



La représentation de **Cram** de la molécule **B** :

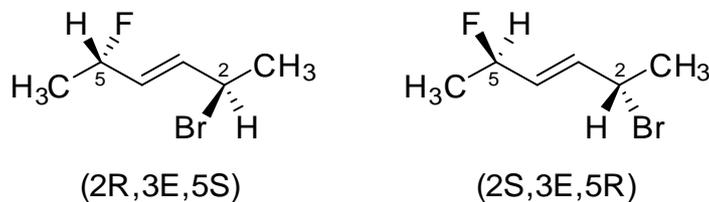


Corrigé exercice 2 :



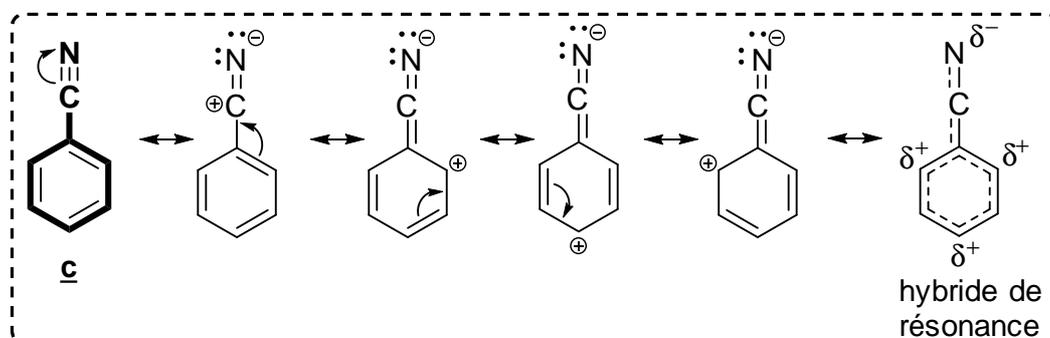
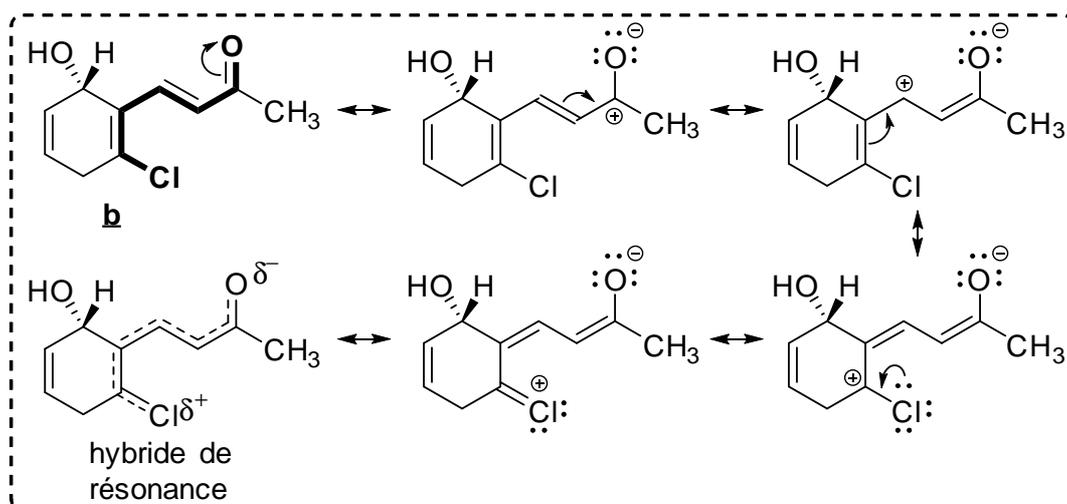
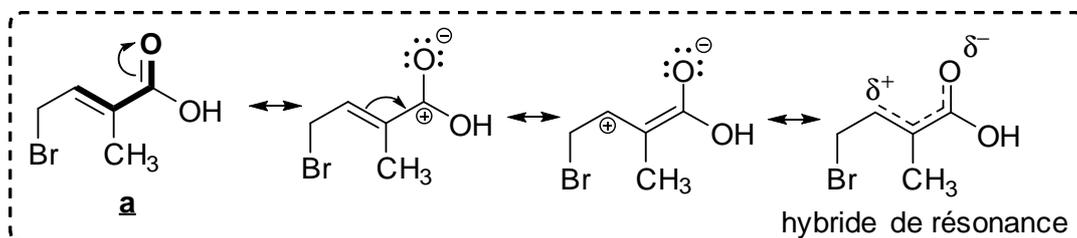
1) Le composé (**A**) possède deux carbones asymétriques et une double liaison, donc il a $2^3 = 8$ stéréoisomères : (2R,3E,5R), (2S,3E,5S), (2R,3E,5S), (2S,3E,5R), (2R,3Z,5R), (2S,3Z,5S), (2R,3Z,5S), (2S,3Z,5R).

2) La représentation en perspective de Cram des isomères (2R,3E,5S) et (2S,3E,5R) :

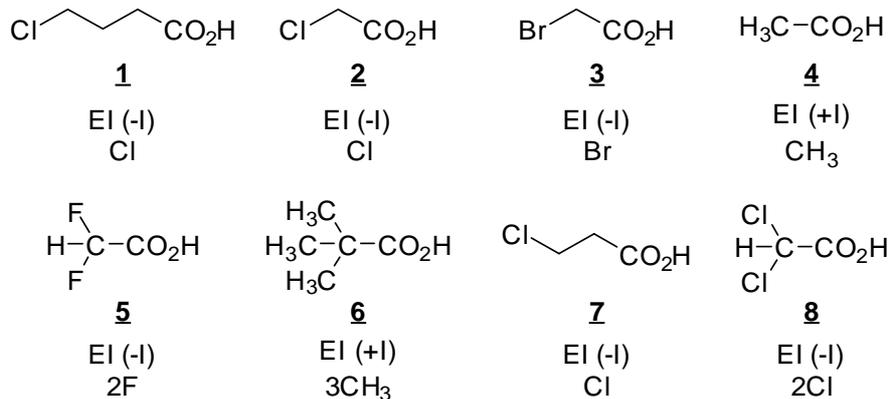


Corrigé exercice 3 :

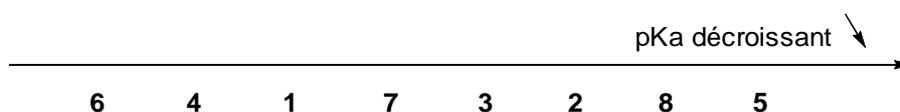
1) Les formes limites et les hybrides de résonance des différentes molécules :



2) Classement des acides carboxyliques par ordre décroissant de pKa :



- L'influence du fluor, du brome et du chlore se caractérise par un effet inductif attracteur (-I). Cet effet fragilise la liaison O-H (en augmentant la polarité de la liaison) donc elle devient plus acide.
- $X(F) > X(Cl) > X(Br)$ et $pK_a = -\log K_a$ donc $pK_a(5) < pK_a(8)$ et $pK_a(2) < pK_a(3)$.
- Lorsque le nombre de groupements attracteurs augmente, l'effet inductif électroattracteur augmente, donc l'acidité augmente : **8** est plus acide que **2** donc $pK_a(8) < pK_a(2)$.
- L'effet inductif diminue avec la distance donc $pK_a(2) < pK_a(7) < pK_a(1)$.
- La molécule **6** porte 3 groupements donneurs CH_3 (+I), c'est la moins acide, son pK_a est la plus grande. $pK_a(4) < pK_a(6)$.



Travaux dirigés de chimie organique Filière SVTU-S2

Série N° 4

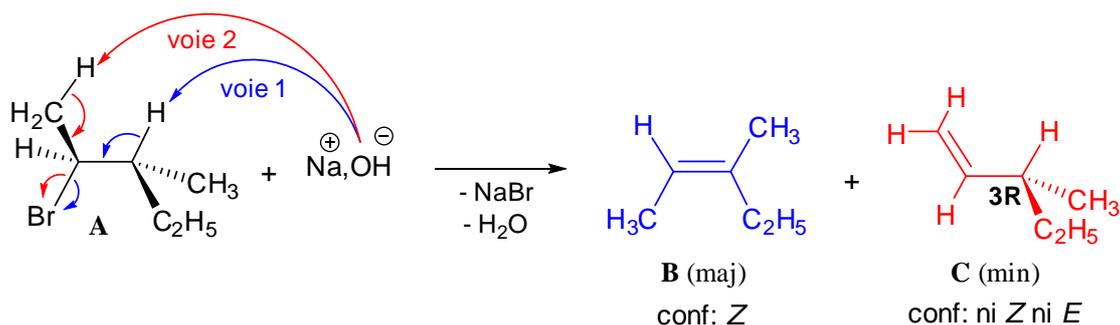
Corrigé exercice 1 :

1) Le composé **A** est traité avec de la soude à chaud donc il s'agit d'une réaction d'élimination, de type E_2 car la vitesse de la réaction $V = K [A] [OH^-]$, dépend à la fois de la concentration du substrat et de la base (une seule étape).

2) Le mécanisme réactionnel et la configuration des composés **B** et **C** :

La réaction se fait en une seule étape : l'arrachage du proton par la base, la formation de la double liaison, et le départ du bromure (nucléofuge).

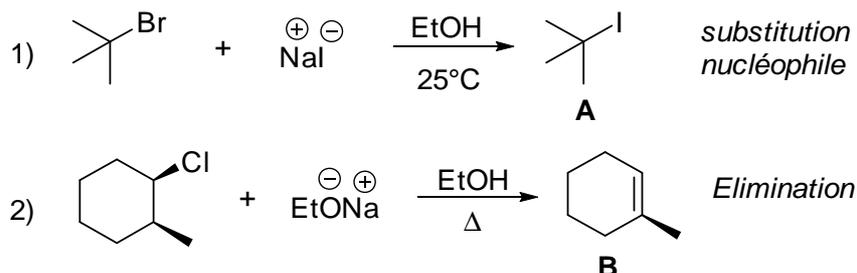
A rappeler que la réaction E_2 ne se fait que lorsque le proton et le groupe partant sont en position antipériplanaire. Obtention d'un seul alcène de configuration Z ou E.

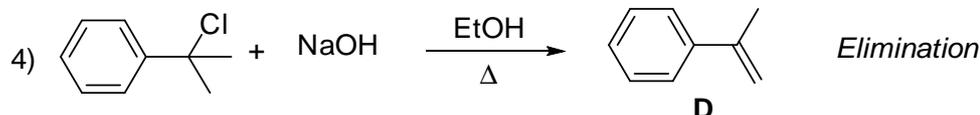
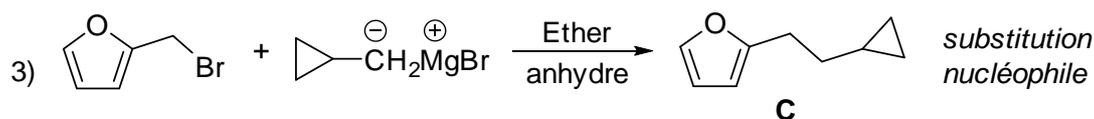


3) La formation majoritaire de **B** est justifiée par **la règle de Zaitsev** : lors d'une réaction d'élimination, le proton part préférentiellement du carbone le moins hydrogéné pour donner l'alcène le plus substitué (**B**).

Corrigé exercice 2 :

La structure des produits **A**, **B**, **C** et **D** des réactions suivantes :





Corrigé exercice 3 :

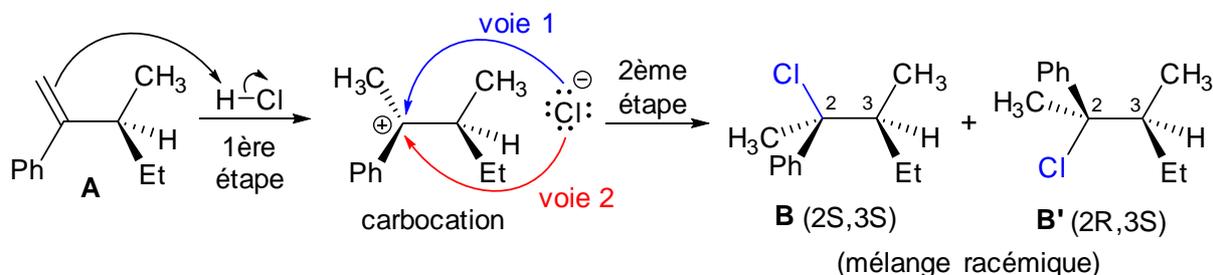
1) C'est une réaction d'**addition électrophile** de H-Cl sur un alcène.

2) Le mécanisme réactionnel ainsi que la configuration absolue des produits obtenus :

1^{ère} étape : l'électrophile H^+ réagit sur les électrons π de la double liaison de manière à former le carbocation (intermédiaire) le plus stable suivant la règle de Markovnikov.

Règle de Markovnikov : lors de l'addition électrophile ionique d'un composé $A^{\delta+}-B^{\delta-}$ sur un alcène dissymétrique, B se fixe sur le carbone le plus substitué (le moins hydrogéné).

2^{ème} étape : l'ion halogénure vient alors attaquer le carbocation soit par le haut (voie 1), soit par le bas (voie 2) pour finalement former les deux molécules chlorées **B** et **B'** :



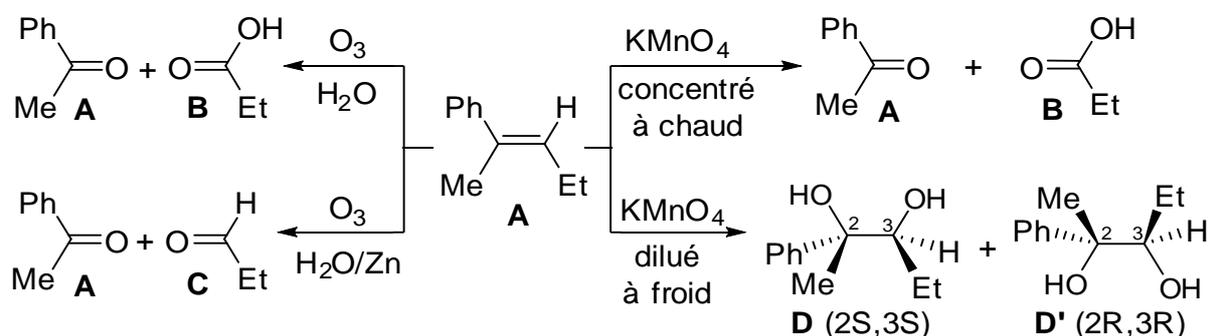
3) **B** et **B'** sont des diastéréoisomères.

Travaux dirigés de chimie organique Filière SVTU-S2

Série N° 5

Corrigé exercice 1 :

1) La réaction de **A** avec KMnO_4 dilué à froid est une réaction de dihydroxylation (*syn* addition) qui donne accès à un mélange racémique de deux énantiomères **D** et **D'**. Le zinc joue le rôle d'un réducteur qui permet l'arrêt de l'oxydation au niveau de l'aldéhyde.

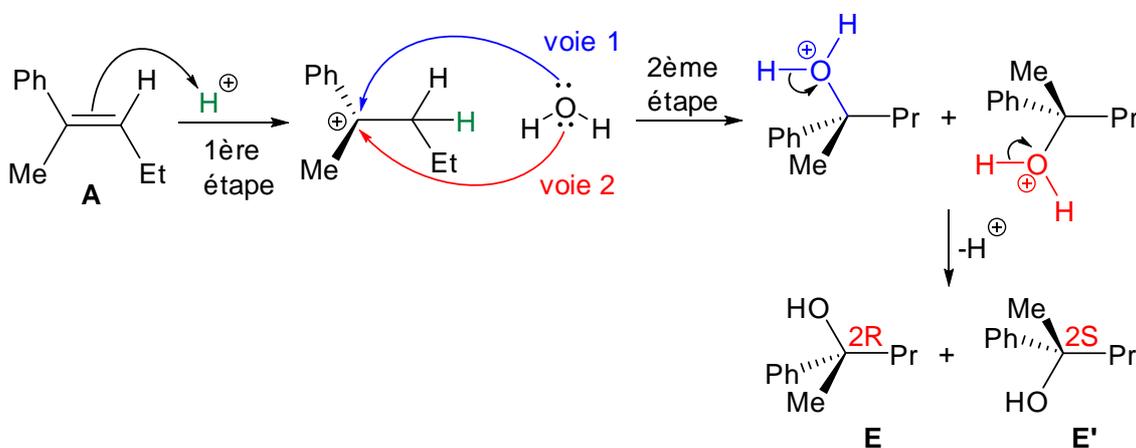


2) L'hydratation de l'alcène **A** avec de l'eau en présence d'une quantité catalytique de H_2SO_4 conduit à un mélange racémique.

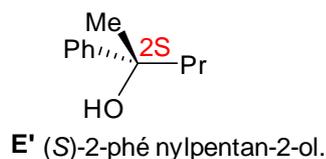
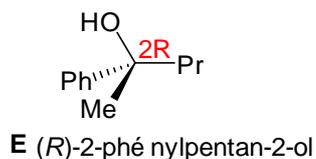
a) Le mécanisme de l'hydratation :

1^{ère} étape : l'électrophile H^+ se fixe sur le carbone le moins substitué, formant ainsi un carbocation sur le carbone le plus substitué, suivant la règle de **Markovnikov**.

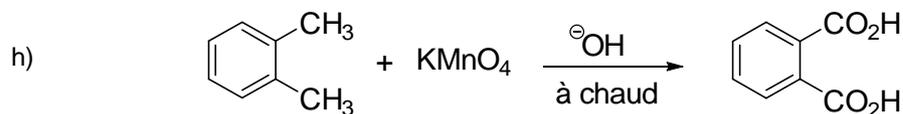
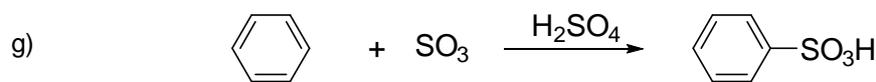
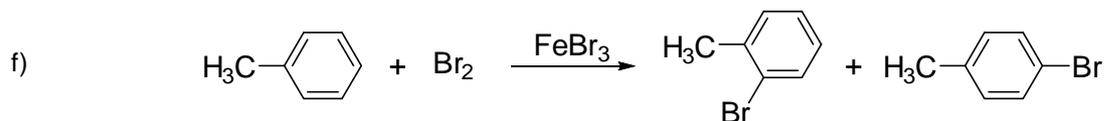
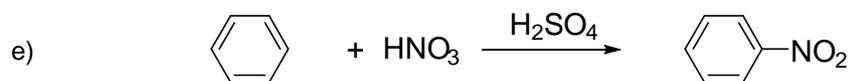
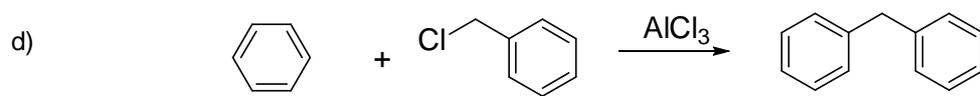
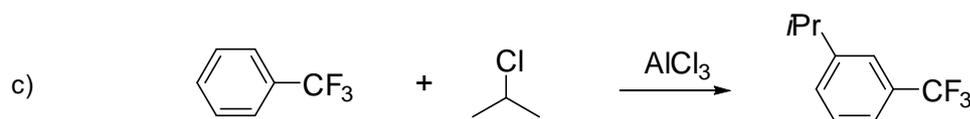
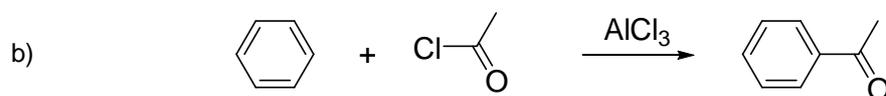
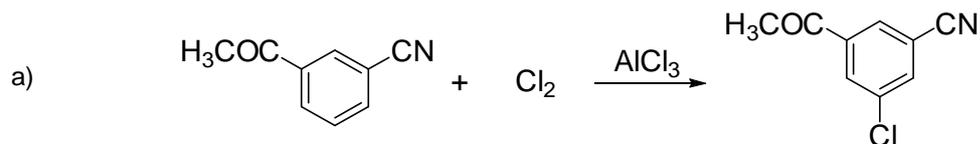
2^{ème} étape : une molécule d'eau se lie au carbocation soit par le haut (voie 1), soit par le bas (voie 2) pour conduire finalement au mélange racémique de deux alcools **E** et **E'** après déprotonation.



b) La nomenclature systématique complète des produits obtenus :



Corrigé exercice 2 :



Corrigé exercice 3 :

L'identification des composés **A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K** et **L** :

