

**DEPARTEMENT DE CHIMIE**

**FILIERE SVTU/S2**

**TRAVAUX DIRIGES RESOLUS**

**CHIMIE ORGANIQUE**

Préparés par : Pr. A. TIKAD  
Pr. A. AMECHROUQ

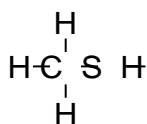
**ANNEE UNIVERSITAIRE : 2019-2020**

Travaux dirigés de chimie organique  
Filière SVTU-S2

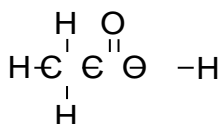
Série N° 1

**Exercice 1 :**

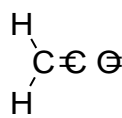
Déterminez l'hybridation des carbones et des hétéroatomes dans les molécules suivantes :



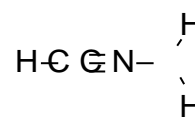
(1)



(2)



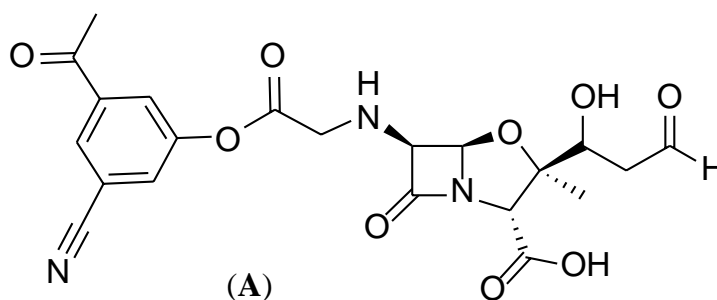
(3)



(4)

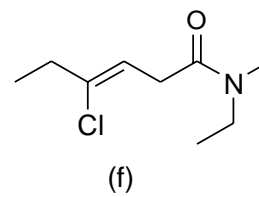
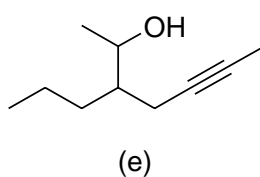
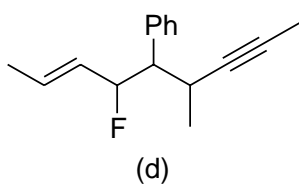
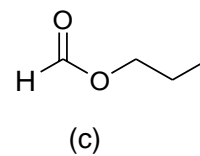
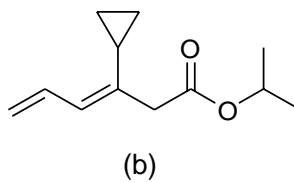
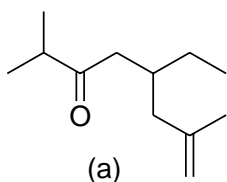
**Exercice 2 :**

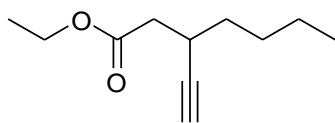
Encercler et nommez les groupements fonctionnels qui contiennent des atomes d'oxygène et/ou d'azote dans la molécule suivante :



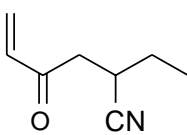
**Exercice 3 :**

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

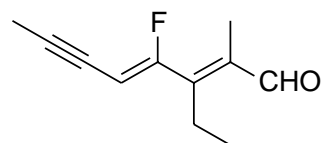




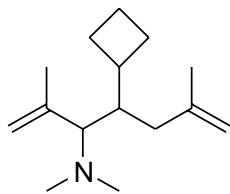
(g)



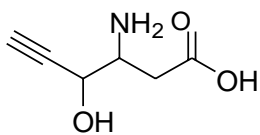
(h)



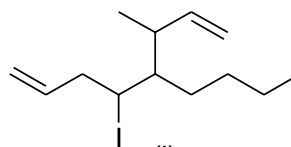
(i)



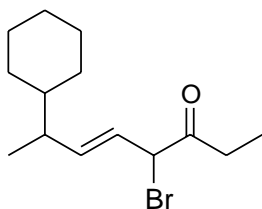
(j)



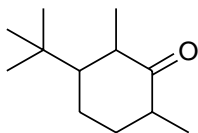
(k)



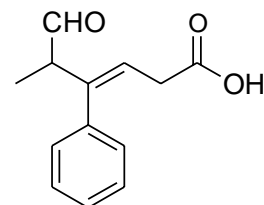
(l)



(m)



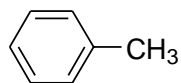
(n)



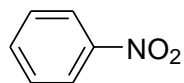
(o)



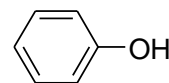
(p)



(q)



(r)



(s)

**Travaux dirigés de chimie organique**  
**Filière SVTU-S2**

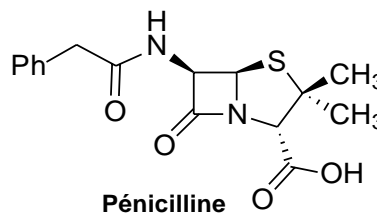
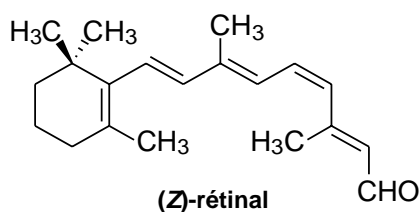
**Série N° 2**

**Exercice 1 :**

- 1) Donnez deux isomères de chaîne de 1-chlorobutane
- 2) Donnez deux isomères de position du pentan-1-ol.
- 3) Donnez deux isomères de fonction de l'acide *n*-butanoïque.

**Exercice 2 :**

Présentez par un astérisque (\*) les carbones asymétriques et précisez la configuration (*Z*) ou (*E*) des doubles liaisons appartenant aux composés suivants :



**Exercice 3 :**

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

- |                                       |                                    |                                   |                     |
|---------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| a) -CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>  | -Ph                                | -CH <sub>3</sub>                  | -OCH <sub>3</sub>   |
| b) -OH                                | -CH <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub> | -CN                               | -CH <sub>2</sub> OH |
| c) -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | -CH <sub>2</sub> F                 | -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | -CH=CH <sub>2</sub> |
| d) -CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>  | -COCH <sub>3</sub>                 | -COH                              | -SCH <sub>3</sub>   |
| e) -F                                 | -CH <sub>2</sub> I                 | -Br                               | -CH <sub>2</sub> Cl |

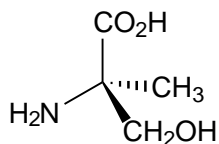
**Exercice 4 :**

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

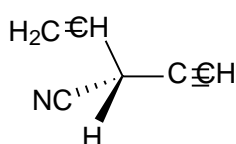
- a) (*S*)-3-Fluoro-3-phénylhexane
- b) (3*S*,5*R*)-3-Amino-5-bromo-octanal
- c) (5*R*,3*E*)-4-Fluoro-5-hydroxy-3-iodohex-3-én-2-one
- d) (1*S*,3*R*)-1-Fluoro-3-méthylcyclohexane

**Exercice 5 :**

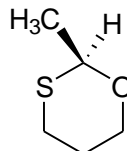
Déterminez la configuration absolue (R,S) des carbones asymétriques appartenant aux molécules suivantes :



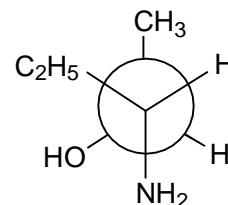
**A**



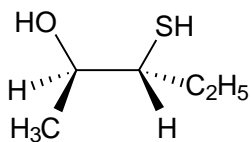
**B**



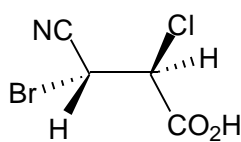
**C**



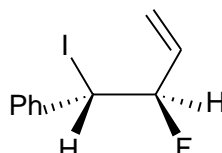
**D**



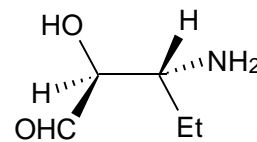
**E**



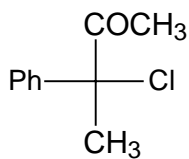
**F**



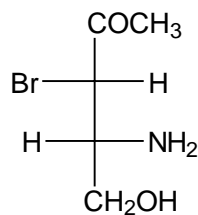
**G**



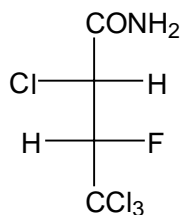
**H**



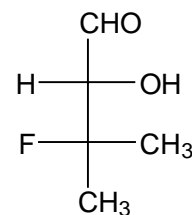
**I**



**J**



**K**



**L**

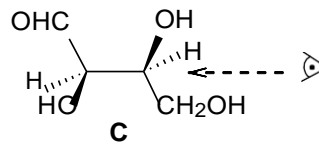
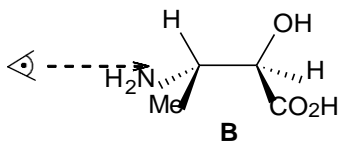
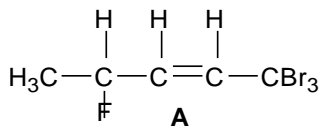
## Travaux dirigés de chimie organique

### Filière SVTU-S2

### Série N° 3

#### Exercice 1 :

On considère les trois molécules suivantes :



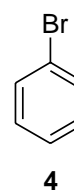
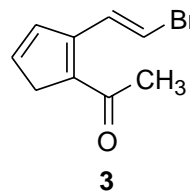
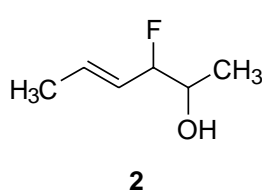
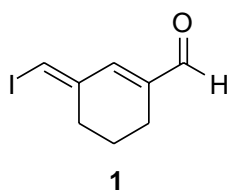
- 1) Combien y a-t-il de stéréoisomères possibles de **A** ? Indiquez-les par leurs configurations.
- 2) Attribuez la configuration absolue (R,S) des carbones asymétriques des molécules **B** et **C**.
- 3) Redessinez chacune des molécules **B** et **C** en projection de **Newman** et **Fischer**.
- 4) Déterminez la configuration erythro, thréo ou méso du composé **C**.

#### Exercice 2 :

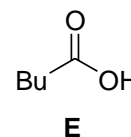
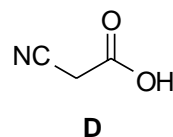
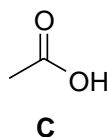
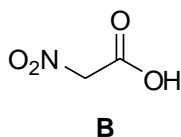
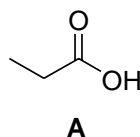
- 1) Représentez tous les stéréoisomères du 2-bromo-3-chloro-butane (**A**) en projection de **Cram**, en attribuant la configuration absolue (R,S) à chaque carbone asymétrique
- 2) Définissez les types de relation stéréochimique existant entre ces stéréoisomères.
- 3) Utilisez les projections de **Cram** et **Fischer** pour représenter le (2R,3S)-diaminobutane (**B**).  
Cette molécule est-elle chirale ?

#### Exercice 3 :

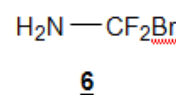
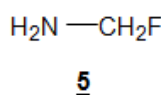
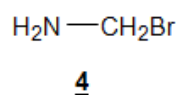
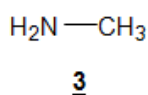
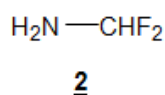
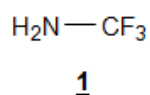
- 1) Donnez toutes les formes limites et l'hybride de résonance des molécules suivantes :



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



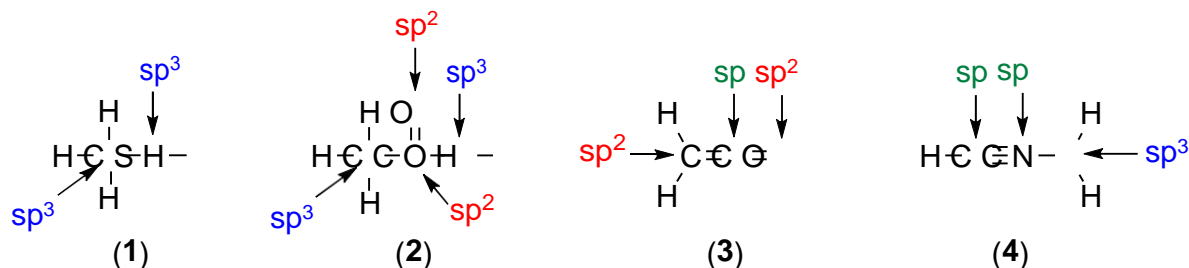
- 3) Classez ces amines par ordre croissant de basicité. Justifiez votre réponse.



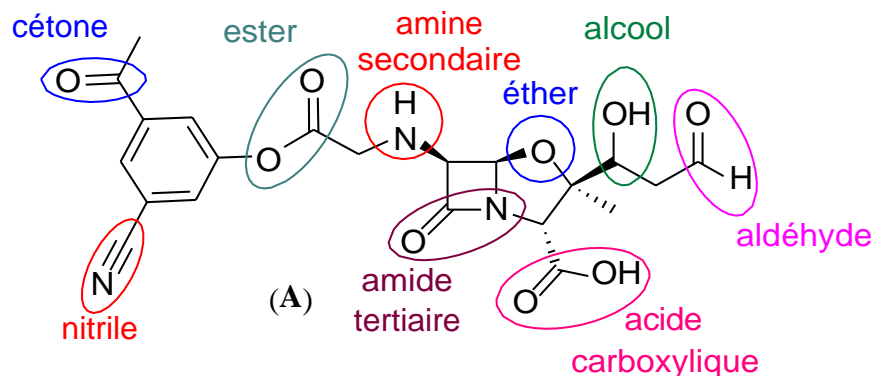
## Corrigé de la série N° 1

### Exercice 1 :

L'hybridation des carbones et des hétéroatomes dans les molécules suivantes :

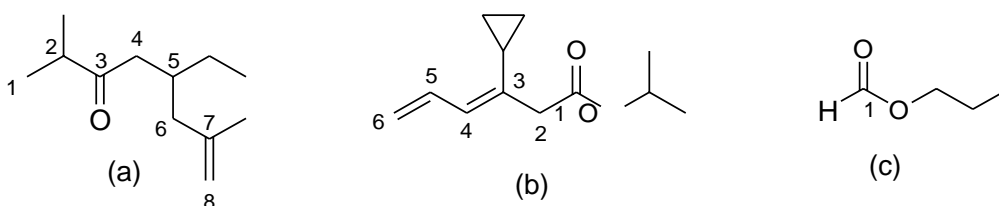


### Exercice 2 :



### Exercice 3 :

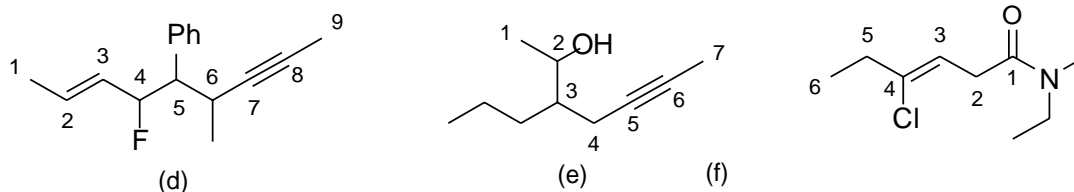
Le nom systématique de chacune des molécules suivantes selon les règles de nomenclature de l'IUPAC :



(a) : 5-Ethyl-2,7-diméthyl-oct-7-én-3-one

(b) : 3-Cyclopropylhexa-3,5-diénoate d'isopropyle

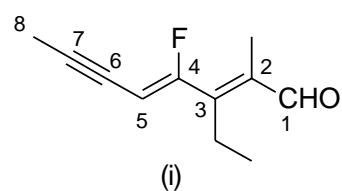
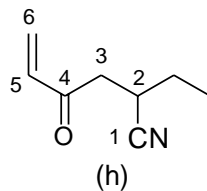
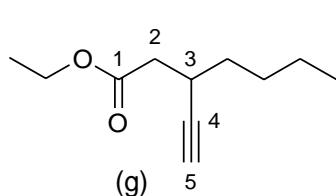
(c) : Méthanoate de propyle



(d) : 4-Fluoro-6-méthyl-5-phénylnon-2-én-7-yne

(e) : 3-Propoylhept-5-yn-2-ol

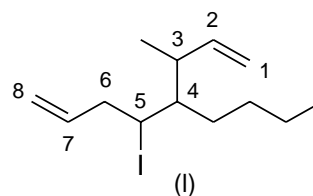
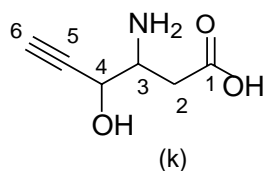
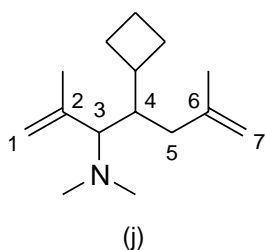
(f) : *N*-Ethyl-*N*-méthyl-4-chlorohex-3-énamide



(g) : 3-Butylpent-4-ynoate d'éthyle

(h) : 2-Ethyl-4-oxohex-5-ènitrile

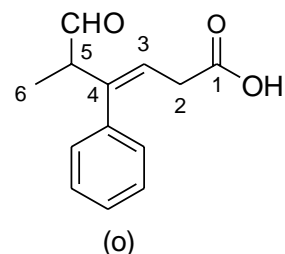
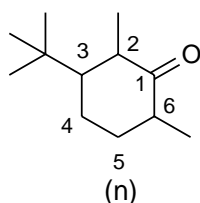
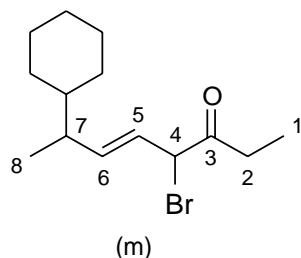
(i) : 3-Ethyl-4-fluoro-2-méthyl-octa-2,4-dièn-6-ynal



(j) *N,N*-diméthyl-4-cyclobutyl-2,6-diméthylhepta-1,6-dièn-3-amine

(k) Acide 3-amino-4-hydroxyhex-5-ynoïque

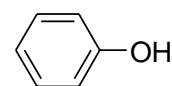
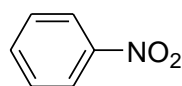
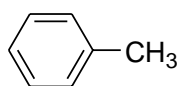
(l) 4-Butyl-5-iodo-3-méthyl-octa-1,7-diène



(m) : 4-Bromo-7-cyclohexyloct-5-én-3-one

(n) : 2,6-Diméthyl-3-*tert*-butylcyclohexanone

(o) : Acide 5-Formyl-4-phénylhéx-3-énoïque



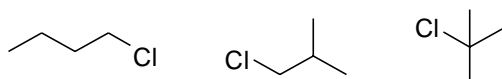
(p) : Benzène ; (q) : Toluène ; (r) : Nitrobenzène ; (s) : Phénol



## Corrigé de la série N° 2

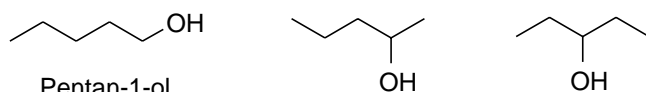
### Exercice 1 :

a) Deux isomères de chaîne de 1-chlorobutane.



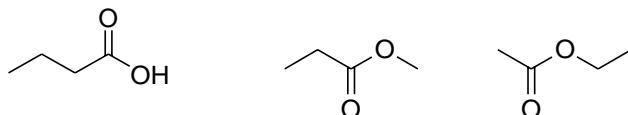
1-Chlorobutane

b) Deux isomères de position du pentan-1-ol.



Pentan-1-ol

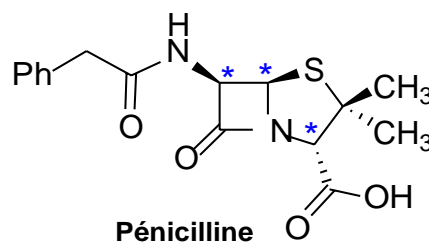
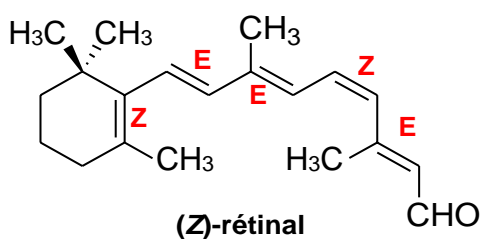
c) Deux isomères de fonction de l'acide *n*-butanoïque.



Acide *n*-butanoïque

### Exercice 2 :

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

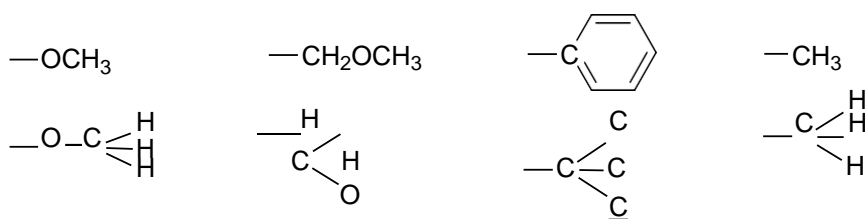


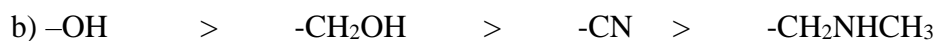
### Exercice 3 :

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

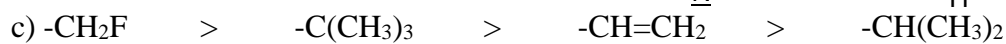
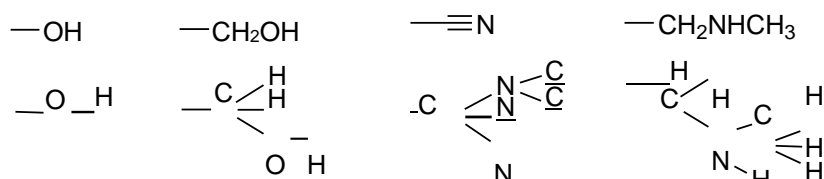
a)  $-\text{OCH}_3 > -\text{CH}_2\text{OCH}_3 > -\text{Ph} > -\text{CH}_3$

Justification:

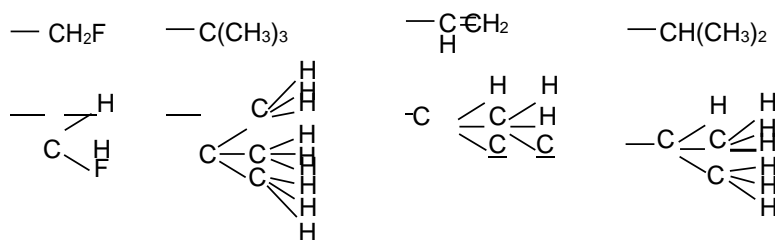




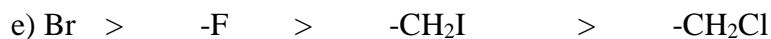
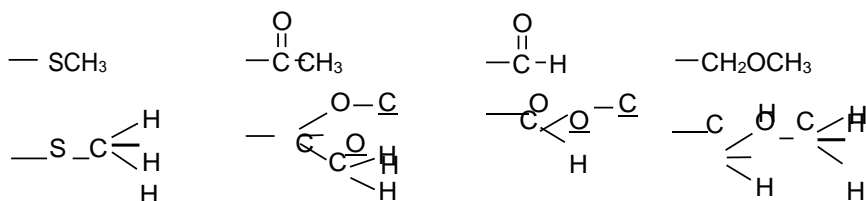
Justification:



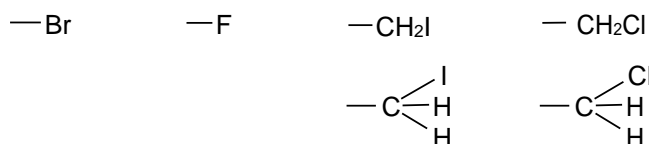
Justification:



Justification:



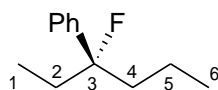
Justification:



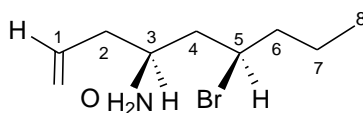
#### Exercice 4 :

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

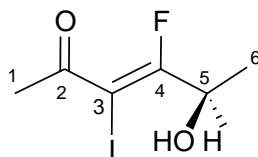
a) (S)-3-fluoro-3-phénylhexane :



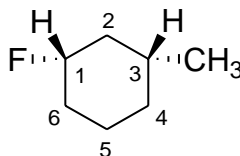
b) (3S,5R)-3-amino-5-bromo-octanal :



c) (5*R*,3*E*)-4-fluoro-5-hydroxy-3-iodohex-3-én-2-one :

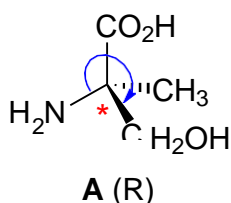


d) (1*S*,3*R*)-1-Fluoro-3-méthylcyclohexane :

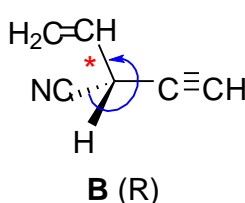


### Exercice 5 :

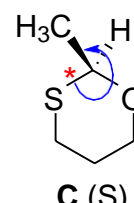
Détermination de la configuration absolue (R,S) des carbones asymétriques :



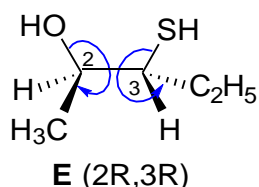
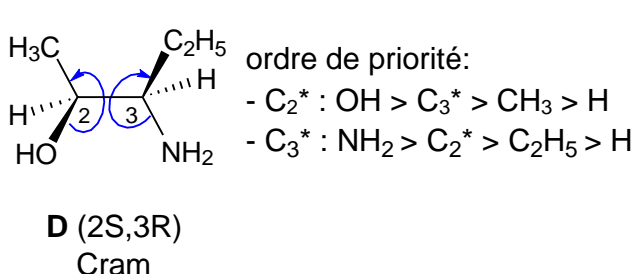
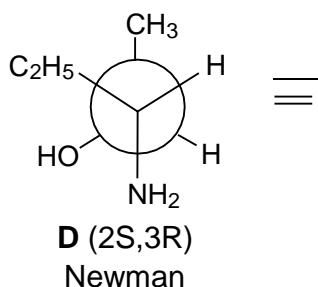
ordre de priorité:  
 $\text{NH}_2 > \text{CO}_2\text{H} > \text{CH}_2\text{OH} > \text{CH}_3$



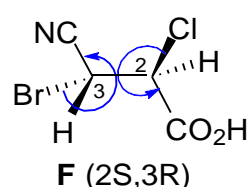
ordre de priorité:  
 $\text{CN} > \text{C}\equiv\text{CH} > \text{CH}=\text{CH}_2 > \text{H}$ ,  
(H en avant)



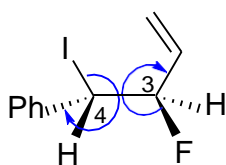
ordre de priorité:  
 $-\text{S} > -\text{O} > \text{CH}_3 > \text{H}$



ordre de priorité:  
-  $\text{C}_2^*$  :  $\text{OH} > \text{C}_3^* > \text{CH}_3 > \text{H}$   
-  $\text{C}_3^*$  :  $\text{SH} > \text{C}_2^* > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{H}$  (H en avant)



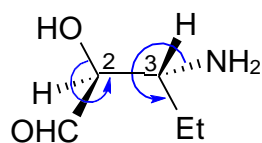
ordre de priorité:  
-  $\text{C}_2^*$  :  $\text{Cl} > \text{C}_3^* > \text{CO}_2\text{H} > \text{H}$   
-  $\text{C}_3^*$  :  $\text{Br} > \text{C}_2^* > \text{CN} > \text{H}$  (H en avant)



**G (3R,4S)**

ordre de priorité:

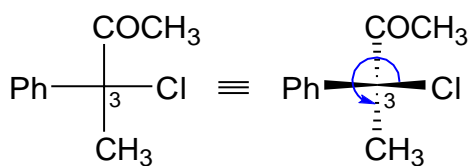
- $C_3^*$  : F >  $C_4^*$  > vinyl > H
- $C_4^*$  : I >  $C_3^*$  > Ph > H (H en avant)



**H (2S,3R)**

ordre de priorité:

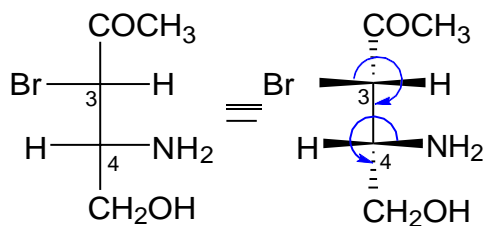
- $C_2^*$  : OH > CHO >  $C_3^*$  > H
- $C_3^*$  : NH<sub>2</sub> >  $C_2^*$  > Et > H (H en avant)



**I (3S)**

ordre de priorité:

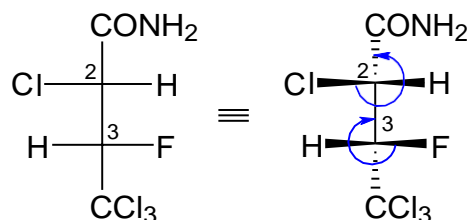
- Cl > COCH<sub>3</sub> > Ph > CH<sub>3</sub>



**J (3S,4R)**

ordre de priorité:

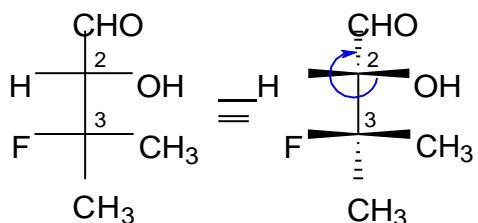
- $C_3^*$  : Br > COCH<sub>3</sub> >  $C_4^*$  > H (H en avant)
- $C_4^*$  : NH<sub>2</sub> >  $C_3^*$  > CH<sub>2</sub>OH > H (H en avant)



**K (2R,3S)**

ordre de priorité:

- $C_2^*$  : Cl >  $C_3^*$  > CONH<sub>2</sub> > H (H en avant)
- $C_3^*$  : F > CCl<sub>3</sub> >  $C_2^*$  > H (H en avant)



**L (2S)**

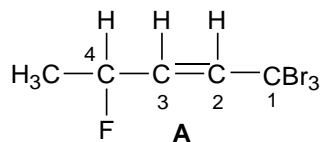
ordre de priorité:

- $C_2^*$  : OH >  $C_3^*$  > CHO > H (H en avant)
- $C_3^*$  n'est pas un carbone asymétrique

### Corrigé de la série N° 3

#### Exercice 1 :

1) Le composé (**A**) possède un carbone asymétrique et une double liaison, donc il a  $2^2 = 4$  stéréoisomères : (2E,4R), (2E,4S), (2Z,4R) et (2Z,4S).



2) Attribution de la configuration absolue (R,S) :

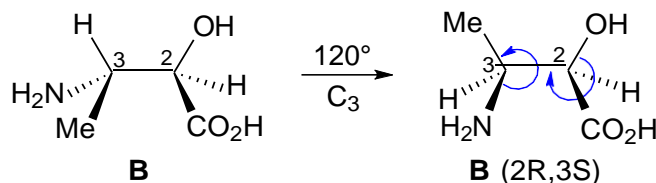
Pour la molécule B :

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

- Pour  $C_2^*$  : OH > CO<sub>2</sub>H >  $C_3^*$  > H (2R)

- Pour  $C_3^*$  : NH<sub>2</sub> >  $C_2^*$  > Me > H (3S)

Pour le carbone asymétrique 3, le 4ème élément (H) est dans le plan de la feuille. Pour faciliter la détermination de la configuration absolue, il est conseillé de le placer en arrière du plan par simple rotation de 120° autour de l'axe C2-C3.

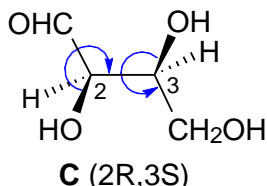


Pour la molécule C :

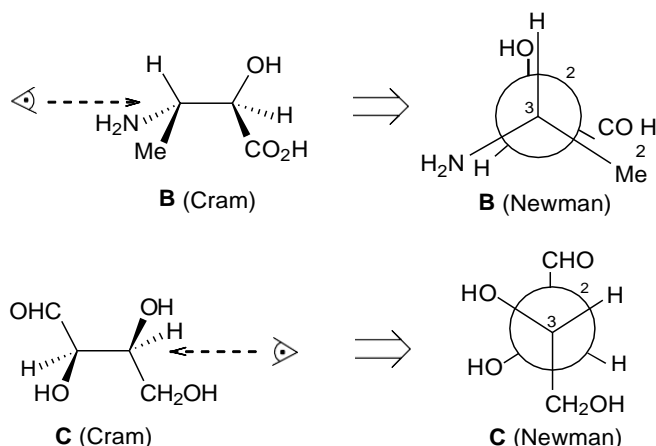
Selon la règle de Cahn-Ingold et Prelog l'ordre de priorité est :

- Pour  $C_2^*$  : OH > CHO >  $C_3^*$  > H (2R)

- Pour  $C_3^*$  : OH >  $C_2^*$  > CH<sub>2</sub>OH > H (3S)

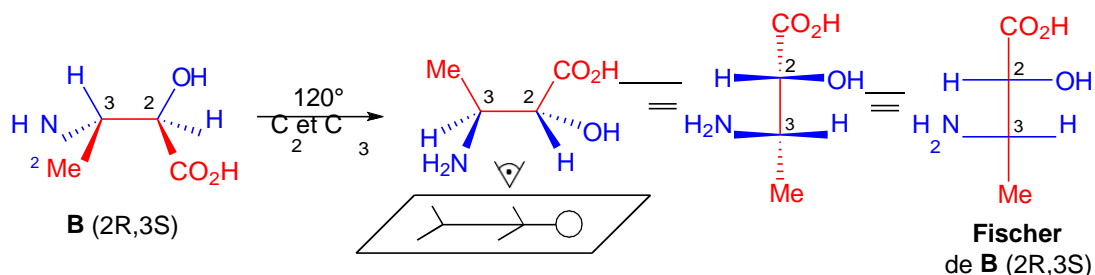


3) Projections de **Newman** des molécules **B** et **C** :

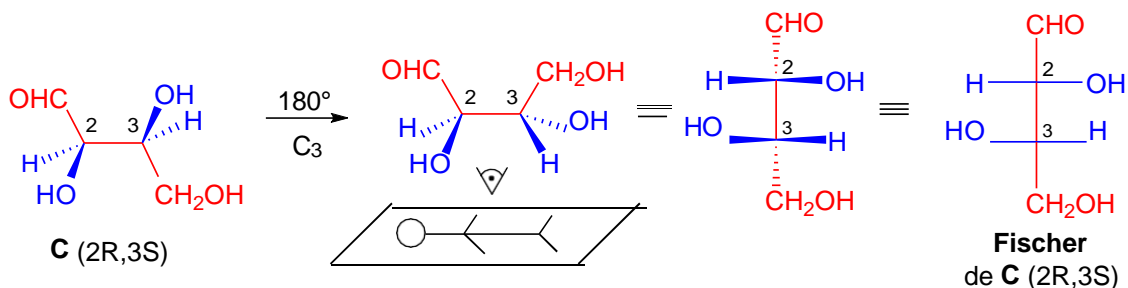


4) Représentations de **Fischer** des molécules **B** et **C** :

- Pour la représentation de Fischer de la molécule **B**, on doit d'abord effectuer deux rotations de  $120^\circ$  des deux centres  $C_2^*$  et  $C_3^*$  autour de l'axe C2-C3 pour transcrire la chaîne carbonée (en coloration rouge) 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 ( $CO_2H$  et  $CH_3$ ) 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  $CO_2H$ ).



- Pour la représentation de Fischer de la molécule **C**, on doit d'abord effectuer une seule rotation de  $180^\circ$  du centre  $C_3^*$  autour de l'axe C2-C3 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 ( $CHO$  et  $CH_2OH$ ) soient vers l'arrière.

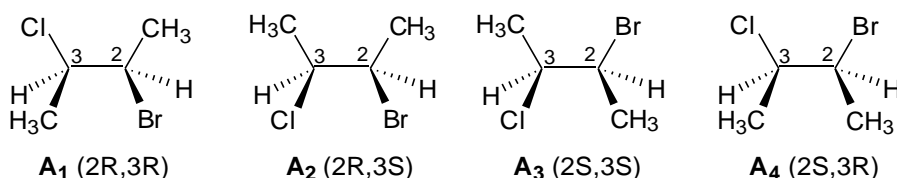


- Noter bien que la tête de l'observateur doit être placée toujours vers le carbone le plus oxydé (dans le cas des composés **B** et **C**, ce sont respectivement les groupements CO<sub>2</sub>H et CHO qui seraient du côté de la tête de l'observateur).

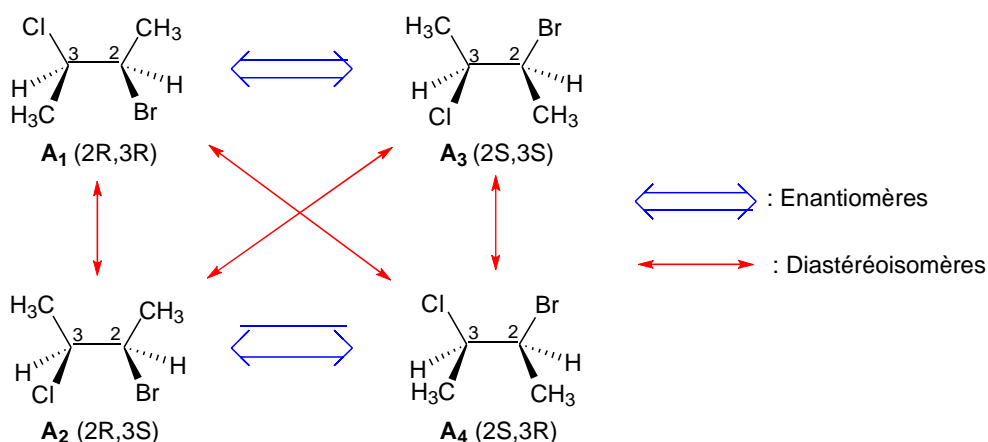
4) D'après la représentation de Fischer de la molécule **C**, sa configuration est Théo.

### Exercice 2 :

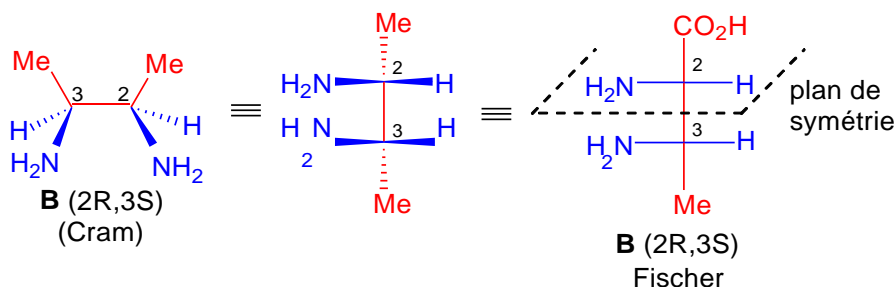
1) Le 2-bromo-3-chloro-butane possède 2 carbones asymétrique, donc il a  $2^2 = 4$  stéréoisomères : (2R,3R), (2R,3S), (2S,3S) et (2S,3R). Leurs projections de Cram sont :



2) Les relations stéréochimiques existant entre les 4 stéréoisomères :



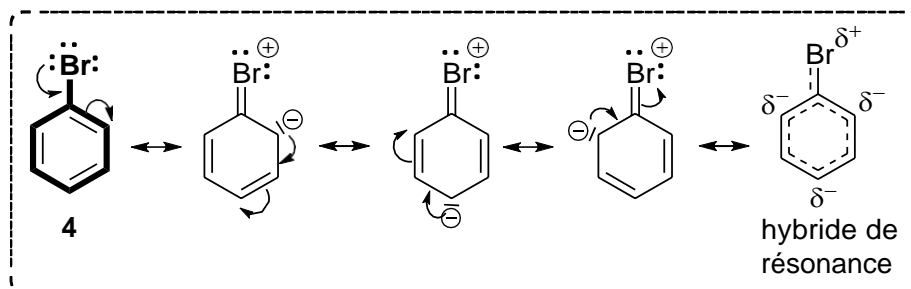
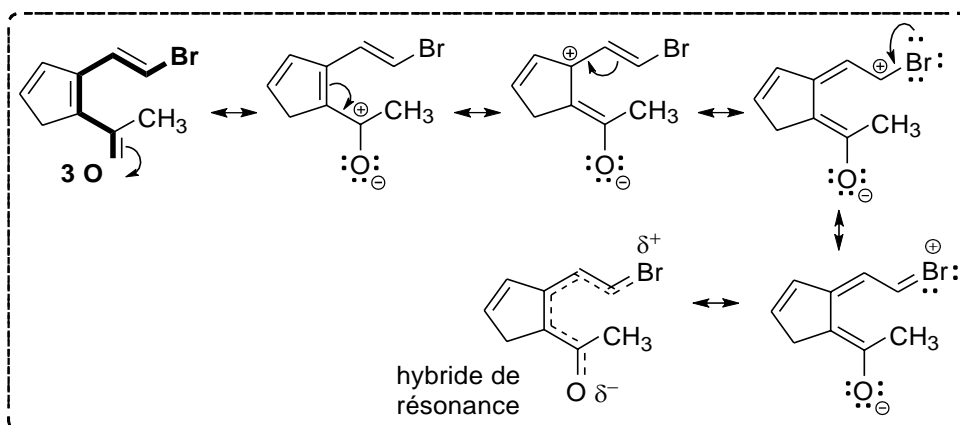
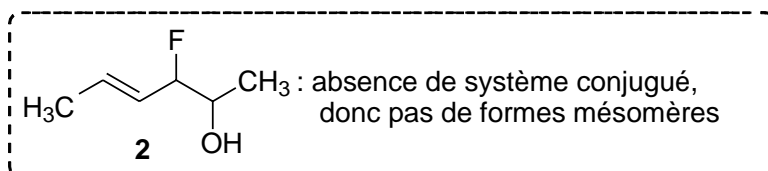
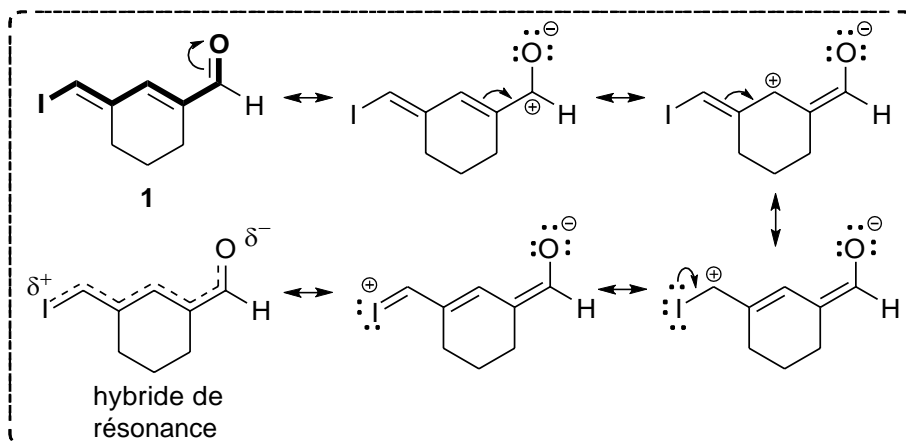
3) Les projections de **Cram** et **Fischer** pour le (2R,3S)-diaminobutane (**B**) :



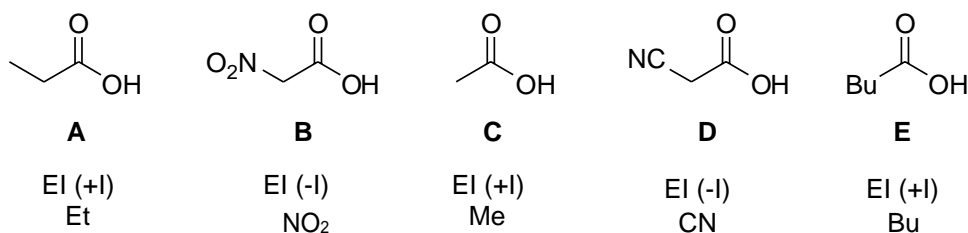
La molécule **B** possède un plan de symétrie, du coup elle n'est pas chirale, on dit qu'elle est Méso.

**Exercice 3 :**

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



2) Classement des acides par ordre décroissant de  $pK_a$  :



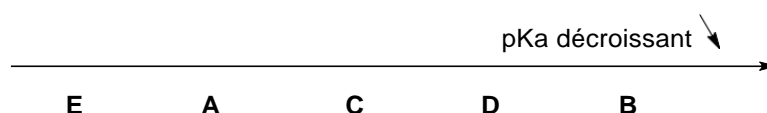


- L'influence des groupements cyano (CN) et nitro (NO<sub>2</sub>) se caractérise par un effet inductif attracteur (-I). Cet effet fragilise la liaison O-H de l'acide carboxylique (en augmentant la polarité de la liaison), donc elle devient plus acide.

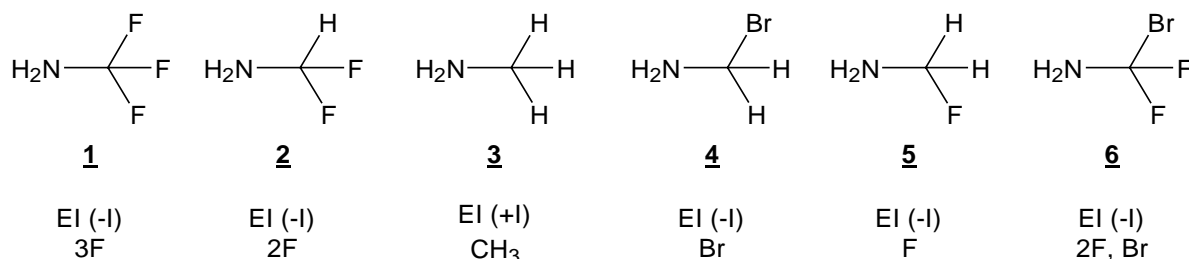
- Le groupement nitro (NO<sub>2</sub>) exerce un effet inductif attracteur (-I) plus important que celui du groupement cyano (CN), donc l'acidité (B) > l'acidité (D) et sachant que  $pK_a = -\log(K_a)$ , alors  $pK_a(B) < pK_a(D)$ .

- Les groupements butyle (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), éthyle (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) et méthyle (CH<sub>3</sub>) exercent un effet inductif donneur (+I), donc l'acidité (C) > l'acidité (A) > l'acidité (E) et sachant que  $pK_a = -\log(K_a)$ , alors  $pK_a(C) < pK_a(A) < pK_a(E)$ .

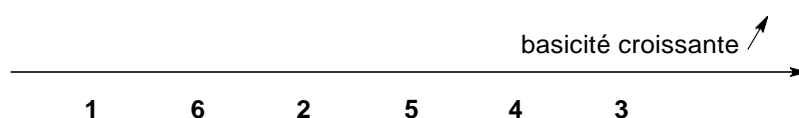
Le classement final de ces acides par ordre décroissant de pK<sub>a</sub> est le suivant :

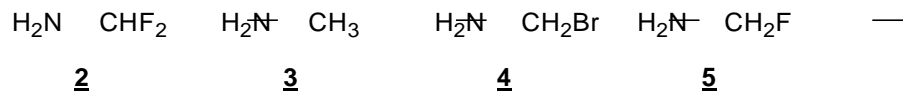


3) Classement des amines par ordre croissant de basicité :



- Les groupements fluor et brome sont des électroattracteurs par effet inductif (EI) attracteur (-I), donc ils diminuent la basicité de l'azote en l'appauvrissant en électrons.
- Lorsque le nombre de groupements attracteurs augmente, l'effet électroattracteur (inductif attracteur) augmente, donc la basicité diminue : basicité (1) < basicité (2) < basicité (5).
- $\chi(\text{F}) > \chi(\text{Br})$  donc basicité (5) < basicité (4) et basicité (1) < basicité (6).
- La molécule 3 porte le groupement  $\text{CH}_3$  qui exerce un effet inductif (EI) donneur (+I), donc c'est l'amine la plus basique.





H<sub>2</sub>N    CF<sub>2</sub>Br

6