Faculté des Sciences
Aix*Marseille Université

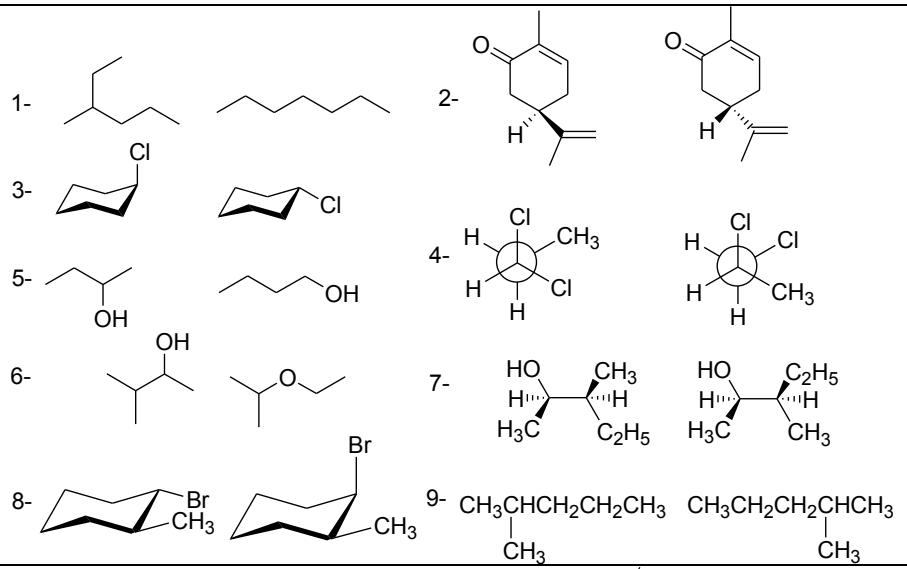
Travaux Dirigés UE23
Introduction à la Chimie Organique

2015-2016

TD n°1 : *Stéréochimie*

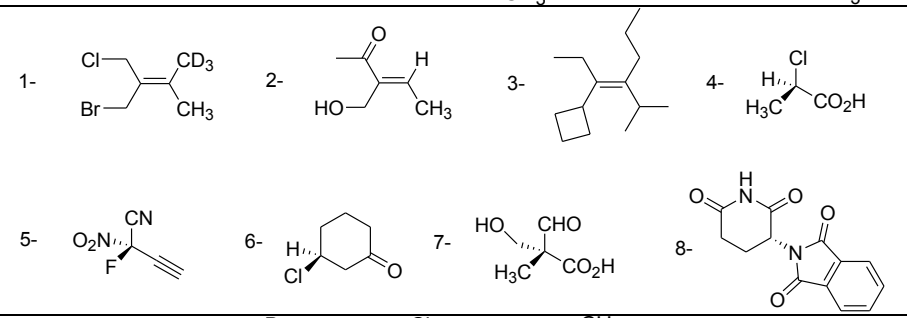
Exercice 1

Déterminer si les paires de molécules suivantes sont des isomères de constitution ou des stéréoisomères. Dans le cas d'isomères de constitution, préciser s'il s'agit d'isomères de squelette, de position ou de fonction. Dans le cas de stéréoisomères, préciser s'il s'agit de conformères ou d'isomères de configuration (énantiomères ou diastéréomères)



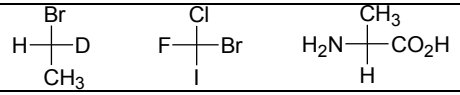
Exercice 2

Pour chacun des composés, préciser soit la stéréochimie de la double liaison, soit la configuration absolue du carbone asymétrique.



Exercice 3

Quelle est la configuration absolue des molécules ci-dessous :

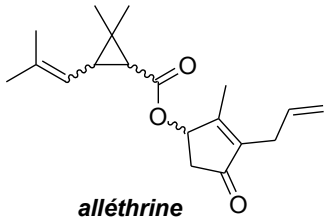


Exercice 4

L'alléthrine est une molécule très étudiée en raison de ses propriétés insecticides. Sa structure est représentée ci-contre.

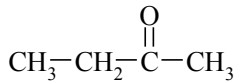
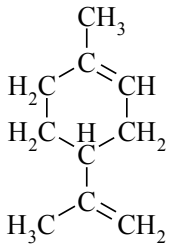
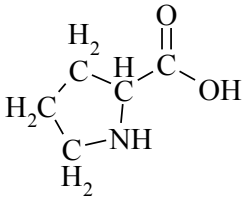
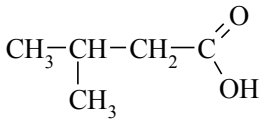
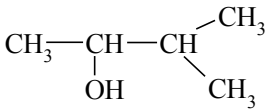
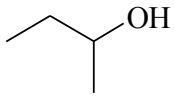
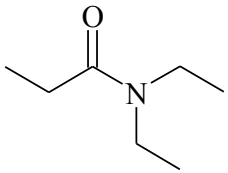
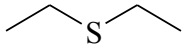
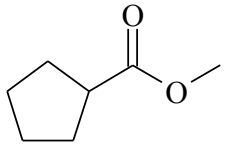
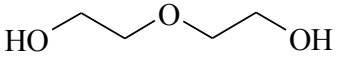
1) Considérer le nombre de stéréoisomères possibles et les décrire.

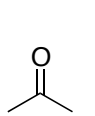
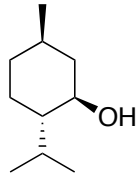
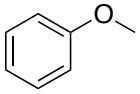
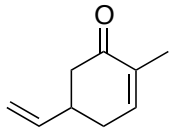
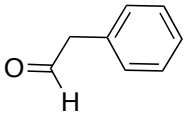
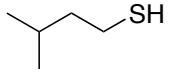
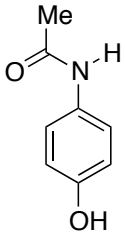
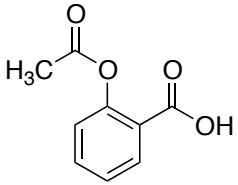
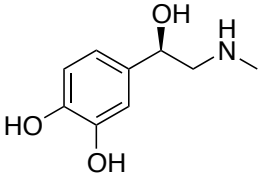
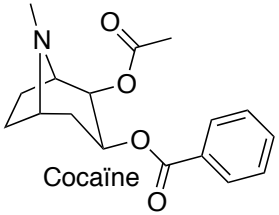
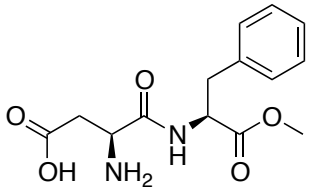
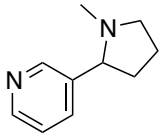
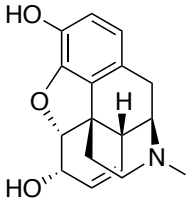
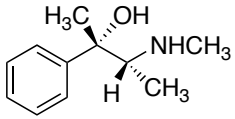
2) Le produit commercial (société Roussel-Uclaf) contient surtout l'isomère le plus actif de configuration (*R,R*) au niveau du cyclopropane et de configuration S au niveau de la cyclopenténone. Représenter cet isomère.



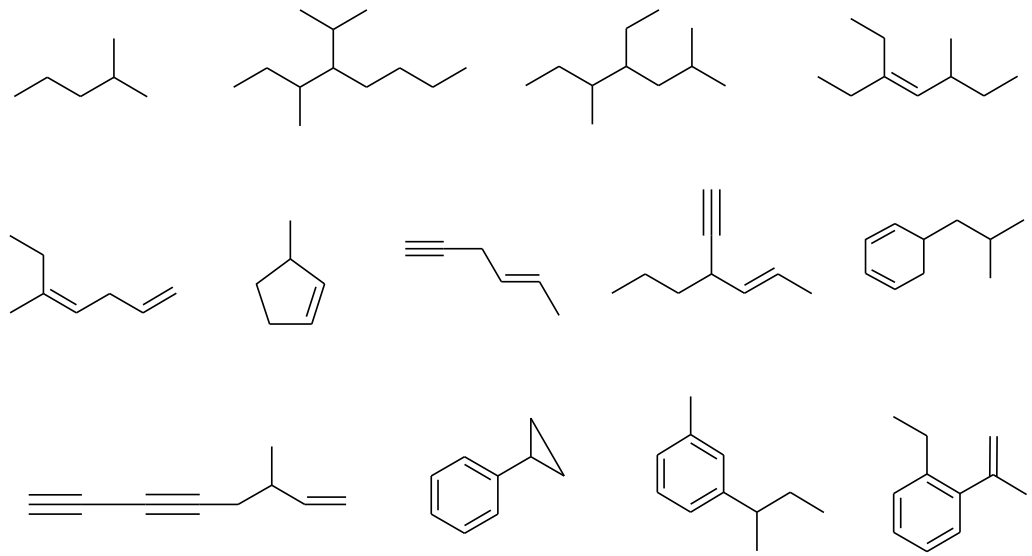
alléthrine

TD n°2 : *Composés organiques*

Exercice 1 Pour les composés ci-contre : - donner la formule semi-développée, la forme bâton et la formule brute - donner la classe de chaque atome de carbone	$CH_3(CH_2)_2CH_3$ $CH_3CH(OH)CH_3$ $(CH_3)_2C(CH_2CH_3)_2$ $(CH_3)_2C(OH)(CH_2)_2CH_3$
Exercice 2 Pour les composés ci-contre : - donner la forme bâton - énoncer les fonctions présentes - repérer les structures acycliques, carbocycliques et hétérocycliques	    
Exercice 3 Pour les composés ci-contre : - donner la formule semi-développée et condensée - énoncer les fonctions présentes	    

Exercice 4 Identifier les fonctions présentes dans les composés ci-contre :	 Acétone  Menthol  Anisole (anis)  Carvone (essence de menthe)  Hyacinthine (parfum de jacinthe)  Gaz de la mouffette rayée  Paracétamol  Aspirine  Adrénaline  Cocaïne  Aspartame
Exercice 5 Entourer et nommer les différentes fonctions présentes dans les alcaloïdes naturels suivants	 nicotine  morphine analgésique puissant  ephedrine broncodilatateur

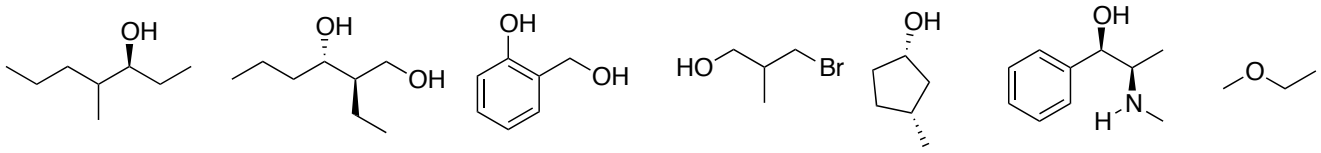
TD n°3 : *Nomenclature*

Exercice 1 Nommer les composés suivants :	
Exercice 2 Donner les formules baton des composés suivants :	3-éthyl-4-méthylhexane 4-butyl-4-vinylhept-5-ényne 1-allyl-3-méthylcyclohexène 4-(1-éthylpropyl)-2,3,5-triméthylnonane *p*-éthylvinylbenzène 3-isopropylhept-2-én-4-yne 1-éthyl-1-méthylcyclopropane 3-éthynylhexa-1,5-diène pent-4-énylcyclooctane 6-éthyl-3,7-diméthylocta-1,4-diyne

Exercice 3

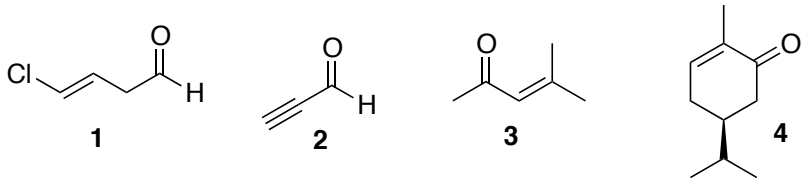
Nommer les composés suivants :

Série 1 :



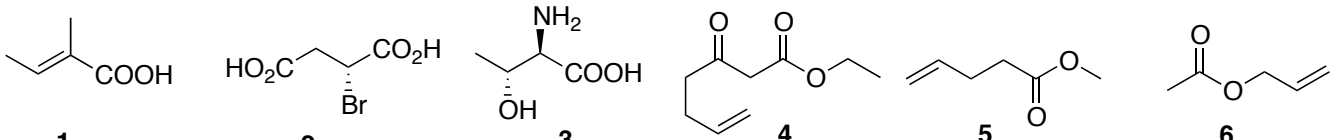
1 2 3 4 5 6 7

Série 2 :



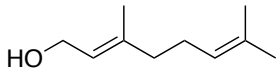
1 2 3 4

Série 3 :

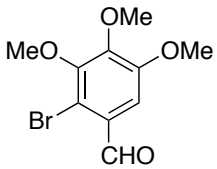


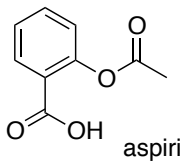
1 2 3 4 5 6

Série 4

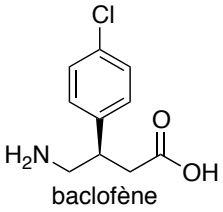


geraniol, terpène contenu dans les huiles essentielles de rose, de palme et de citron





aspirine



baclofène

Exercice 4

Donner les formules baton des composés suivants :

a) 1,1-Diméthoxy-2-méthylcyclohexane
b) (1*S*,2*S*)-1-Bromo-1,2-diméthylcyclohexane
c) (1-méthoxyéthyl)benzène
d) 4-(1-chloroéthyl)cyclopentène
e) 5-fluorohex-3-én-2-ol
f) (3*R*,4*R*)-4-Méthylheptan-3-ol
g) (2*R*,3*S*)-2-Ethylhexane-1,3-diol
h) 3-Bromo-2-méthylpropanol
i) Cyclohexanecarbaldéhyde
j) Ethanal ou Acétaldéhyde
k) *(3E)*-4-Chlorobut-3-énal
l) Propynal
m) 4-Méthyl-pent-3-én-2-one
n) 3-Méthyl-6-isopropyl-cyclohex-2-énone
p) Acide 2-aminoéthanoïque
q) (2*E*)-Acide 2-méthylbut-2-énoïque
s) 3-Oxohept-6-énoate d'éthyle
t) (*S*)-2-Bromo-3-phénylpropanal

TD n°4 : *Effets électroniques inductifs et mésomères – Polarisation – Polarisabilité*

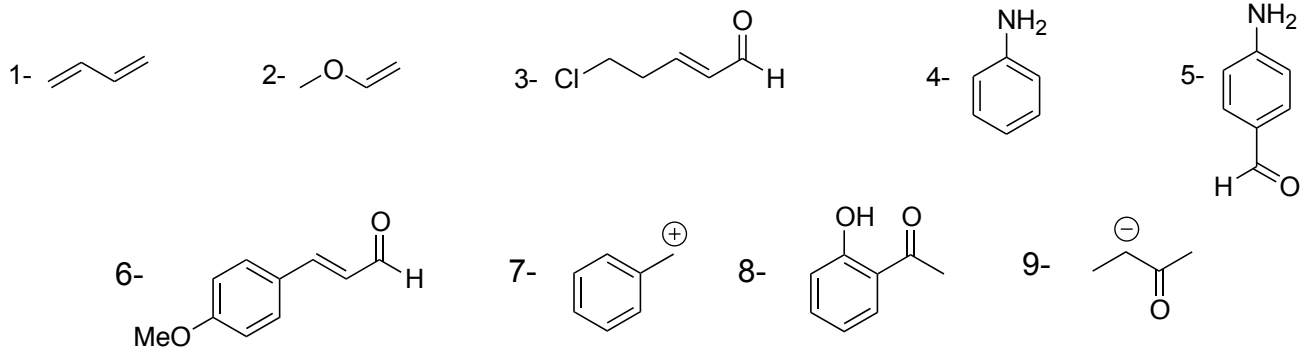
Exercice 1

Expliquer les conséquences des effets de polarisation sur les caractères physiques indiqués ci-dessous :

1) Longueurs de liaisons : commenter les différences de longueur entre les deux liaisons C-C, puis entre les deux liaisons C-Cl

Exercice 2

Ecrire les différentes formes limites des molécules suivantes :



Exercice 3

Pour comprendre l'effet inductif, considérons le pK_a de l'acide acétique et de ses dérivés substitués :

Acide	H_3C-COOH	ClH_2C-COOH	Cl_2HC-COOH	Cl_3C-COOH	$(CH_3)_3C$-COOH
pK_a	4.7	2.9	1.3	0	6

1) Pour l'acide acétique, rappeler la définition du pK_a. Un acide est-il d'autant plus fort que son pK_a est plus petit ?

2) Quelle est l'influence du chlore sur les valeurs du pK_a ?

3) Trouver une explication à cet effet.

4) Quelle est l'influence des groupes méthyles ? pourquoi ?

D'autres facteurs interviennent, considérons par exemple :

Acide	$H_3C\text{-}CH_2\text{-}COOH$	$H_3C\text{-}ClHC\text{-}COOH$	$ClH_2C\text{-}CH_2\text{-}COOH$	$ClH_2C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$	$ClH_2C\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH$
pK_a	4.8	2.8	4.1	4.5	2.9

5) Que peut-on dire de l'effet inductif du chlore sur la polarisation de la liaison O-H en fonction de son éloignement ?

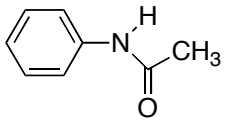
6) Quelle est l'influence de la présence d'une double liaison dans la chaîne carbonée ?

Exercice 4

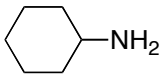
Placer les composés ci-contre :

1) dans l'ordre croissant de basicité,

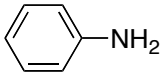
2) dans l'ordre croissant d'acidité.



acétanilide



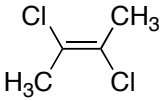
cyclohexanamide



aniline

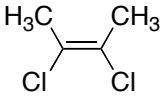
Exercice 5

Soit les deux isomères géométriques suivants :



(*E*)-2,3-dichlorobut-2-ène

Eb_{760} = 102 °C



(*Z*)-2,3-dichlorobut-2-ène

Eb_{760} = 125 °C

Pourquoi la température d'ébullition de l'isomère *Z* est-elle plus élevée que celle de l'isomère *E* ?

Exercice 6

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

a) $CH_3\text{-}CH_2\text{-}Zn\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ b) $FCH_2\text{-}CH_2F$ c) $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Li$ d) $Cl_3C\text{-}CH_2Cl$ e) $HO\text{-}CH_2\text{-}CH{=}O$

TD n°5 : La réaction chimique

Exercice 1

Classer les réactifs suivants selon trois catégorie de réactifs : nucléophiles, électrophiles et autres :

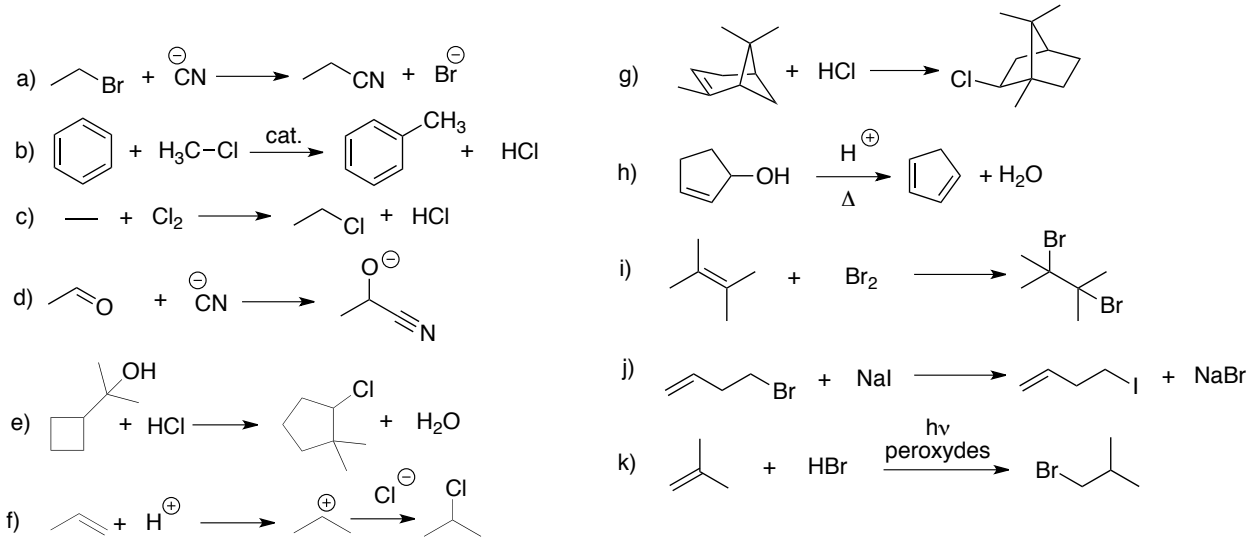
a) $AlCl_3$ c) $FeBr_3$ e) NO_2^+ g) NH_3 i) k) H^-

b) $=$ d) MeO^- f) OH^- h) H_3O^+ j) $K_2Cr_2O_7$

Exercice 2

a) Indiquer le type de réaction (substitution, addition, élimination, transposition) dans chacun des trois cas suivants.

b) Identifier le réactif et le substrat, puis qualifier (nucléophile, électrophile, radicalaire) la réaction (justifier votre réponse).

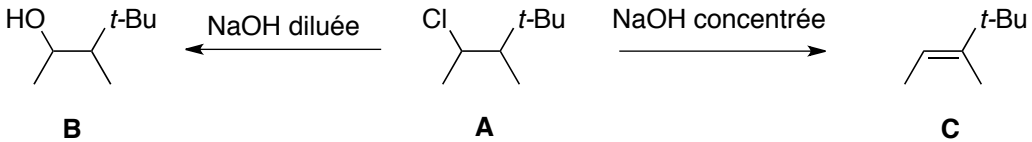


Exercice 3

Soit le schéma réactionnel suivant :

a) Le chloroalcane **A** traitée par une solution aqueuse diluée de soude conduit majoritairement à l'alcool **B**. Quelle est la nature de cette transformation ? Quel est le nombre de stéréoisomères possibles pour l'alcool **B** ?

b) Le chloroalcane **A** traitée par une solution aqueuse concentrée de soude conduit majoritairement à l'alcène **C**. Quelle est la nature de cette transformation ? Quel est le nombre de stéréoisomères possibles pour l'alcène **C** ? Donner le nom systématique de l'alcène **C**, stéréochimie comprise.

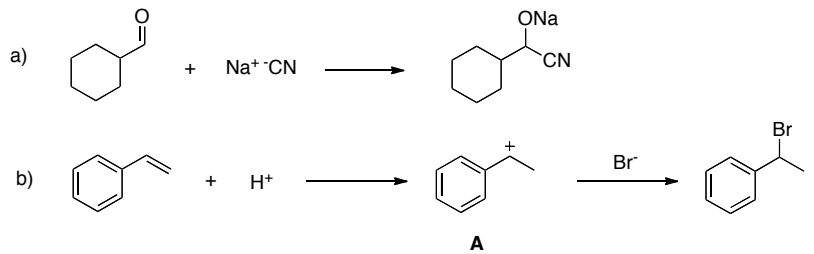


Exercice 4

a) Pour les équations a) et b), indiquer le type de réaction (substitution, addition, élimination, transposition). Identifier le réactif et le substrat et qualifier la réaction.

b) Dans l'équation b), qualifier l'intermédiaire réactionnel **A** formé.

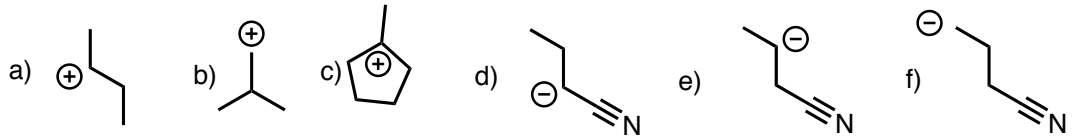
c) Dans l'équation b) la réaction est-elle élémentaire ou se fait-elle en plusieurs étapes ?



Exercice 5

Déterminer si chaque carbocation est primaire, secondaire ou tertiaire. Quelle est l'hybridation des carbocations, lequel est le plus stable ?

Classer en ordre décroissant de stabilité les anions d), e), f).



Exercice 6

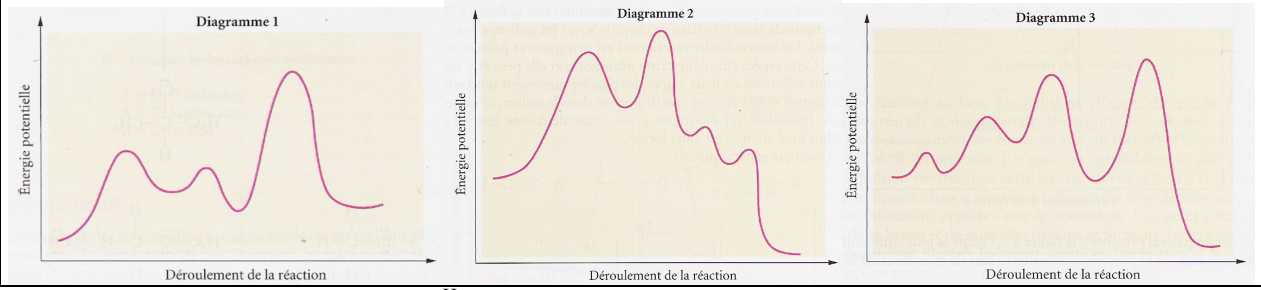
A l'aide des diagrammes énergétiques ci contre :

a) en combien d'étapes s'effectue la réaction ?

b) combien il y a-t-il d'intermédiaires réactionnels ?

c) la réaction est-elle endo ou exothermique ?

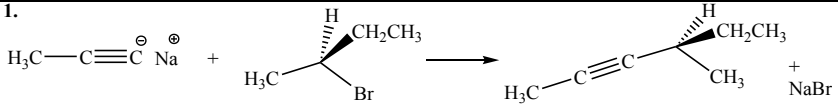
d) quelle est l'étape limitante et pourquoi ?



Exercice 7

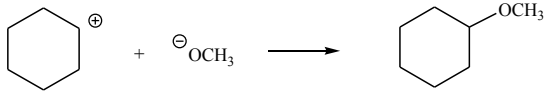
Représenter le mouvement d'électrons par des flèches qui correspondent aux transformations suivantes :

1.

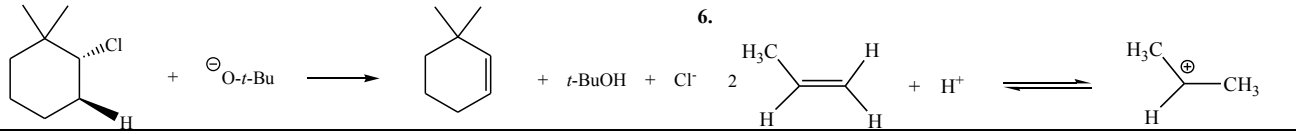


2. $RNH_2 + H^+ \rightleftharpoons RNH_3^+$

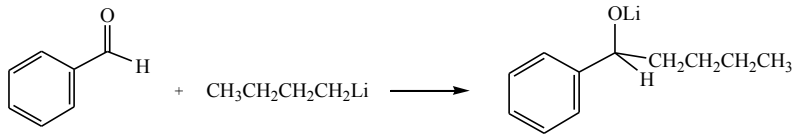
3.



4.



5.

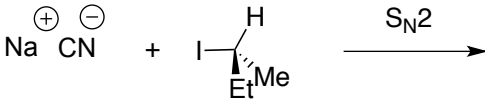


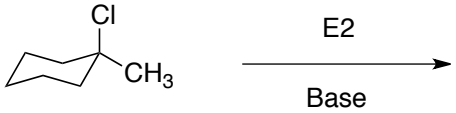
6.

Exercice 8 (mécanismes)

a – Déterminer la structure de tous les produits possibles formés par la réaction du 2-bromo-2-méthylpentane avec une base. Le mécanisme est une élimination unimoléculaire (E1).

b – Dans la réaction chimique suivante, donner le mécanisme et déterminer les configurations absolues du substrat et du produit final.



c – Lorsqu'elle est traitée avec de l'iodure de sodium, une solution de (*R*)-2-iodooctane dilué dans l'acétone perd graduellement son activité optique. Expliquer.

d – Donner les différents produit d'élimination pour la réaction suivante en faisant clairement apparaître les mécanismes.