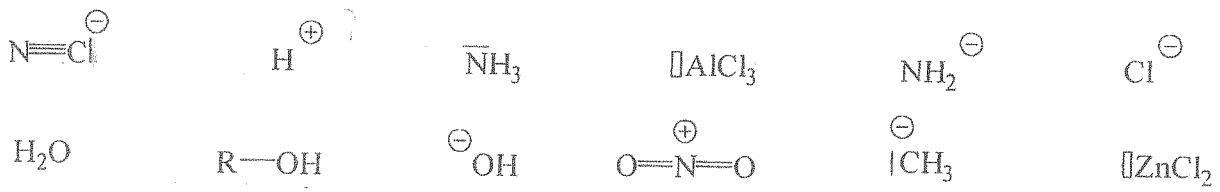
Bouzikri Saïd

Université Chouaïb Doukkali
Faculté des Sciences
El Jadida
****
Département de Chimie

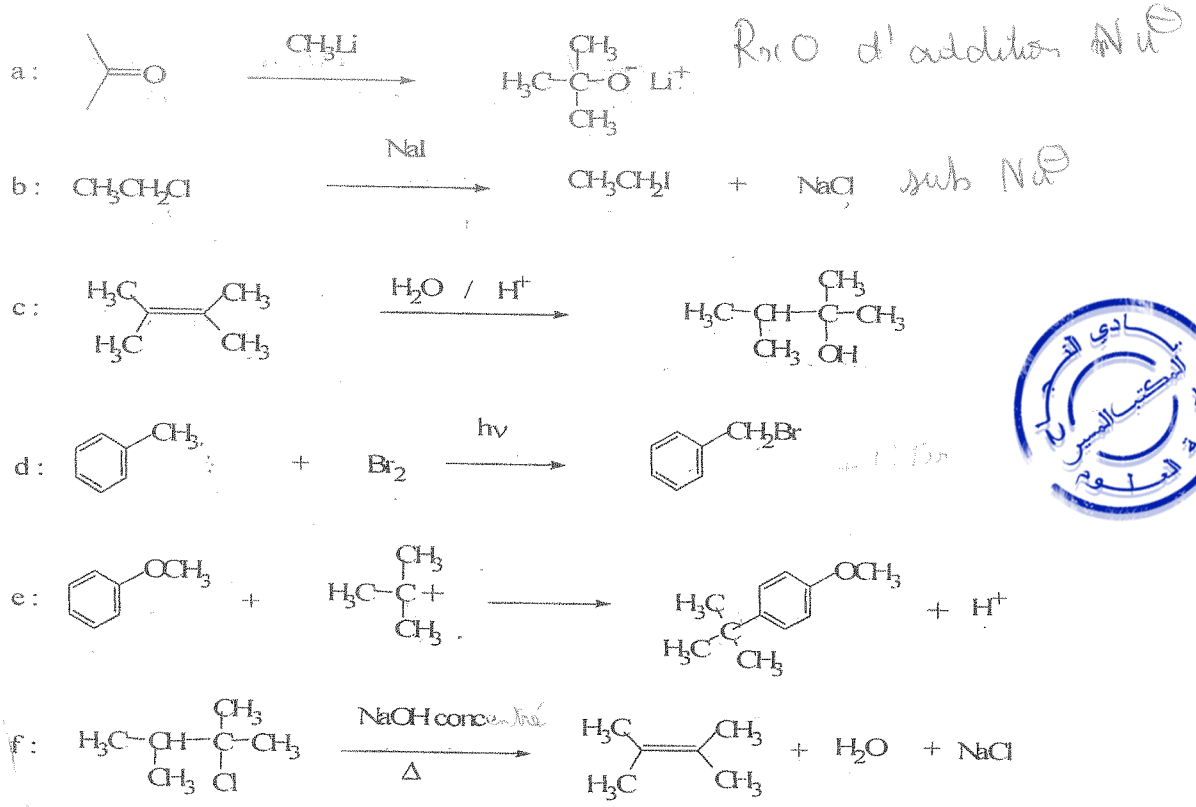
Année Universitaire : 2014-2015
Filière : SMC (S4)

TD de Chimie Organique
Série n°1

I) Classer les réactifs ou intermédiaires réactionnels suivants selon leurs caractères nucléophile ou électrophile



II) 1) Donner le nom du mécanisme réactionnel auquel on peut rattacher ces réactions :



2) Pour les réactions **a**, **b** et **e**, indiquer le caractère électrophile, nucléophile éventuel de chacun des réactifs mis en œuvre.

les K=O de hydrogénation catalytique sont des [illegible] de les [illegible]

III) La réaction du 2-méthylbutane (isopentane) avec le dichlore à 300°C sous rayonnement, fournit un mélange d'isomères de position monochlorés dans les proportions suivantes :

50% de **A** ; 25% de **B** ; 16.7% de **C** et 8.3% de **D**.

1) De quel type de réaction s'agit-il ? donner le mécanisme général de cette réaction.
2) Ecrire schématiquement l'équation bilan de la réaction.
3) Expliquer et attribuer les proportions de formation pour chaque isomère.

IV) Donner le (ou les) produit(s) majoritaire(s) des réactions réalisées sur le (Z) 3-méthylpent-2-ène. On précisera la stéréochimie du produit dès que cela est possible.

a) H_2, Ni de Raney
b) Br_2, CCl_4
c) H_3O^+, H_2O
d) O_3 puis Zn /AcOH
e) 1) péracide 2) H_2O / H^+
f) HOCl
g) HCl
h) HBr, ROOR → peroxyde
i) $KMnO_4$, H_2O-à chaud
j) 1) BH_3 2) H_2O_2 / HO^-
k) $KMnO_4$ / H_2SO_4 dilué

V) Déterminer la formule brute des six hydrocarbures **A**, **B**, **C**, **D**, **E** et **F** sachant que 7 g de chacun d'eux fixent 2,24 litres de dihydrogène par hydrogénation catalytique dans les conditions normales de température et de pression. 1 mole d'1 de 6 hydrocarbures consomme 22,4 l d'H_2

- **A**, **B** et **C** conduisent au même hydrocarbure saturé **G**.
- **D**, **E** et **F** conduisent au même hydrocarbure saturé **H**.

1) Identifier **B** et **C** sachant que par oxydation ménagée, $KMnO_4$ dilué, ils conduisent respectivement aux pentane-2,3-diol *R*R** et *R*S**.
Préciser la formule de **A**.
2) L'ozonolyse de **F** donne le méthanal et le 2-méthyl propanal. Quelle est la structure de **F** ?
3) **J** est le produit prépondérant obtenu par addition ionique de HBr sur **F**. L'action de la potasse alcoolique sur **J** fournit principalement **E**. En déduire **D**.

VI) Le citral est une substance naturelle dont la formule brute est C10H16O. Des essais préliminaires ont montré que le citral est un mélange de deux isomères portant tous deux la fonction aldéhyde.

1) On réalise une hydrogénation catalytique du citral en présence de platine. On n'obtient qu'un seul produit **A**($C_{10}H_{22}O$). **A**, chauffé en milieu sulfurique, conduit à un hydrocarbure **B**($C_{10}H_{20}$) dont l'ozonolyse donne du méthanal et du 2,6-diméthyl heptanal.
   a) Quelles sont les réactions intervenues ? Donner les formules des produits **A** et **B**.
   b) Dans quelles conditions doit-on réaliser l'ozonolyse ?

2) Les isomères du citral sont ensuite soumis à une ozonolyse. Chacun d'eux conduit au même mélange, en proportions molaires égales :
   - de propanone ;
   - de 4-oxo pentanal ;
   - d'éthanedial.

   a) Donner la formule développée plane des isomères du citral.
   b) Les nommer en nomenclature systématique.

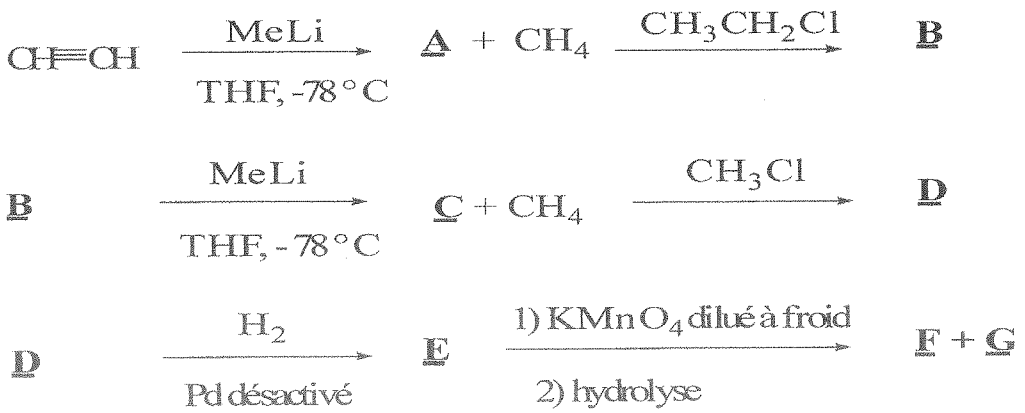
***

Université Chouaib Doukkali
Faculté des Sciences
El-Jadida
****
Département de chimie

Année universitaire : 2014/2015
Filière : SMC (S4)

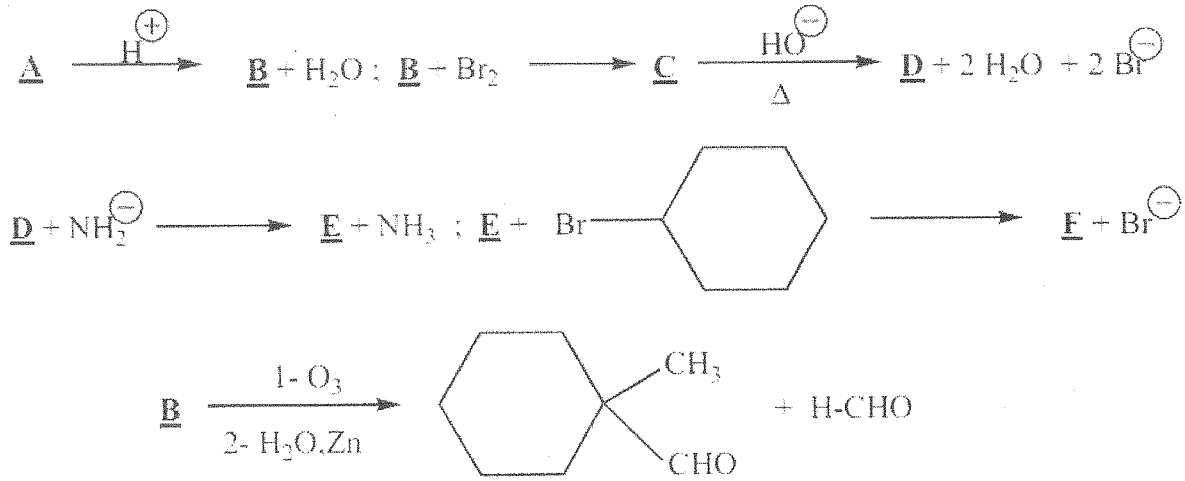
TD de chimie organique
Série n°2

Exercice 1 : Compléter les réactions suivantes en identifiant les composés **A**, **B**,...et **G**.



Indiquer la stéréochimie de **E**, **F** et **G**.

Exercice 2 : Identifier dans les enchaînements réactionnels suivants, les composés représentés par les lettres.



Donner les mécanismes de formations de **C** et **D**.

Exercice 3 : On fait réagir du benzène avec du monochlorométhane, en présence de chlorure d'aluminium.

1. Ecrire l'équation de la réaction. On appelle **A** le composé obtenu, donner son nom.
2. De quel type de réaction s'agit-il ?
3. Donner les différentes étapes de son mécanisme.
   On réalise la mononitration de **A**.
4. Quels réactifs utilise-t-on pour cette opération ?
5. Ecrire l'équation de la réaction. Justifier l'obtention de 2 isomères
6. Donner la formule de l'isomère **B** obtenu majoritairement.

Exercice 4 : Indiquer une méthode de préparation pour chacun des composés suivants, en partant du benzène. Vous disposez de tous les autres composés organiques ou minéraux nécessaires.

1. Métabromonitrobenzène.
2. Para-bromonitrobenzène.
3. Acideortho-nitrobenzoïque.
4. Parachlorotoluéne.
5. Méta- bromoéthylbenzène

Exercice 5: Identifiez les composés représentés par les lettres K, L, M,…dans l'enchainement de réactions ci-aprés

$$\text{Benzène} + K \xrightarrow{H_3PO_4} L$$

$$L + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} M + HCl$$

$$M + {}^{\ominus}OH \xrightarrow{\Delta} N + H_2O + Cl^-$$

$$N + O_3 \ (\text{puis } H_2O) \longrightarrow O + H_2C{=}O + H_2O_2$$

$$O \xrightarrow{Zn/\ H^+} P + H_2O$$

$$\text{Phénylacétylène} + H_2O \xrightarrow{[Hg^{++}]} O$$

Donner les mécanismes de formations de **L** et de **O** (H_2O / Hg^{++})

Exercice 6 : Proposer une synthèse de **B** à partir de **A** en une ou plusieurs étapes, à l'aide de réactifs minéraux usuels.

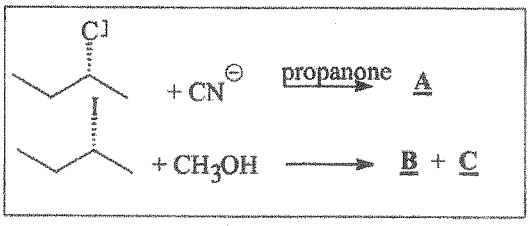
	A	B
1.	propène	propyne
2.	but-1-yne	oct-3-yne
3.	propyne	CH_3-CHCl-CH_2Br
4.	cyclooctyne	cis-cyclooctane-1,2-diol

Université Chouaib Doukkali
Faculté des Sciences
El-Jadida
****
Département de chimie

Année universitaire : 2014/2015
Filière : SMC (S4)

TD de chimie organique
Série n°3

Exercice 1 : On réalise les deux expériences ci-dessous :



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

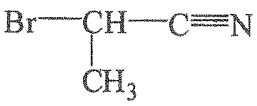
a- donner la structure des produits et la nature du mécanisme impliqué au cours de chaque réaction.
b- Déduire de cette étude les facteurs qui permettent de favoriser un mécanisme plutôt qu'un autre dans le cas d'un dérivé halogéné secondaire.

Exercice 2 : Expliquer pourquoi l'acide 2-bromopropanoïque est moins réactif que le 2-bromopropane dans une réaction de type SN1 mais plus réactif dans une réaction de type SN2.

Exercice 3 : Proposer une explication détaillée pour chacune des observations suivantes :

1°) Le bromométhoxyméthane donne plus facilement une substitution SN1 que le bromoéthane.

2°) Si l'on traite le *(S)*-2-bromopropanenitrile :



par l'ion acétylure H-C≡C⁻, la loi de vitesse est du type : v=k [R-Br] [H-C≡C$^{\ominus}$] et la configuration du produit final de formule brute C_5H_5N est encore *(S)*.

3°) L'hydrolyse de type SN1 du 3-chloro-3-méthylpent-1-ène fournit un alcool primaire en plus de l'alcool normalement attendu.

Exercice 4 : Le (*2S, 3S*)-2-chloro-3-phénylbutane est traité par de la soude molaire dans le méthanol. L'étude cinétique montre que l'ordre global est égal à 2. Une chromatographie en phase gazeuse permet de séparer deux produits, de formules brutes $\mathbf{C_{10}H_{12}}$ et $\mathbf{C_{10}H_{14}O}$.

1°) Quels sont ces deux produits ?

2°) Indiquer le mécanisme des deux réactions qui ont eu lieu.

3°) Représenter dans l'espace le dérivé halogéné, ainsi que les produits obtenus.

Exercice 5 : On traite l'isomère de configuration (2*R*, 3*S*) du composé suivant :

D : CH_3-CH_2-CHCl-CHPh-CH_3

où Ph représente un cycle benzénique, par de la soude diluée dans un solvant protique polaire à température ordinaire. On observe une réaction du premier ordre cinétique.

1°) Donner le mécanisme de cette réaction. En déduire la formule et la stéréochimie du ou des produit(s) obtenu(s). Le même composé **D**, traité par de la soude concentrée en milieu peu polaire, fournit un composé **F** provenant d'une réaction d'élimination. La cinétique de la réaction est d'ordre 2.

2°) Préciser le mécanisme de formation de **F** et donner sa configuration.

3°) Un composé très minoritaire est également formé au cours de la réaction. Quel est ce composé **G**, de même formule moléculaire que **F** ? Quelle est sa stéréochimie ?

جامعة الوادي
المكتب المسير
كلية العلوم

Université Chouaib Doukkali
Faculté des Sciences
El-Jadida
****
Département de chimie

Année universitaire : 2014/2015
Filière : SMC (S4)

TD de chimie organique
Série n°4

Exercice n°2 : Le composé **I** de formule $C_{12}H_{20}O$ a été synthétisée par les réactions suivantes, puis séparée de l'un de ses isomères, **I'**, par chromatographie en phase gazeuse. Le composé de départ, **J** est un alcyne vrai de formule C_3H_3Br:

Donner les formules de **A** à **I** et **I'**. Nommer **I** et **I'**.

$$\underline{J} + Mg \xrightarrow{\text{éther}} \underline{A} \xrightarrow[\text{puis } H_3O^{\oplus}]{\text{butanal}} \underline{B} \xrightarrow[\text{pyridine}]{SOCl_2} \underline{C} \xrightarrow[\text{éthanol}]{KOH\ \Delta} \underline{D}, \underline{D'}$$

$$\underline{D}, \underline{D'} \xrightarrow[2\text{- } Zn, CH_3COOH]{1\text{-}O_3} \text{butanal} + \text{propanal} + \text{autres produits à déterminer}$$

(issue de D) (issue de D')

$$\underline{D}, \underline{D'} \xrightarrow{C_2H_5MgBr} \underline{E}, \underline{E'} + \text{composés gazeux}$$

$$\underline{E}, \underline{E'} \xrightarrow{J} \underline{F}, \underline{F'} + 2\ MgBr_2$$

$$\underline{F}, \underline{F'} \xrightarrow{C_2H_5MgBr} \underline{G}, \underline{G'} + \text{composés gazeux}$$

$$\underline{G}, \underline{G'} \xrightarrow[\text{puis } H^{\oplus}]{\triangle O} \underline{H}, \underline{H'} \xrightarrow[Pd, BaSO_4]{H_2} \underline{I}, \underline{I'}$$

Exercice n°4 :Quelles sont les suites de réactions exactes permettant de passer du propan-2-ol **M** au 2-méthylpropan-1-ol **N** :

a) $\underline{M} \xrightarrow{CrO_3, pyr., CH_2Cl_2} \underline{O} \xrightarrow[2\text{-}H_2O, H^{\oplus}]{1\text{-}H_3CMgBr} \underline{N}$

b) $\underline{M} \xrightarrow[\Delta]{SOCl_2} \underline{X} \xrightarrow[\text{éther anhydrre}]{Mg} \underline{Y} \xrightarrow[2\text{-}H_2O, H^{\oplus}]{1\text{-méthanal}} \underline{N}$

c) $\underline{M} \xrightarrow[\text{solvant anhydre}]{NaNH_2} \underline{P} \xrightarrow{H_3C\text{-}Cl} \underline{N}$

d) $\underline{M} \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} \underline{Q} \xrightarrow[2\text{-}H_2O_2, NaOH]{1\text{-}BH_3, THF} \underline{N}$ majoritaire

Exercice 3 :

1°) proposer une méthode de synthèse de l'anisole (méthoxybenzène) à partir du benzène

2°) On réalise la suite des réactions suivantes :

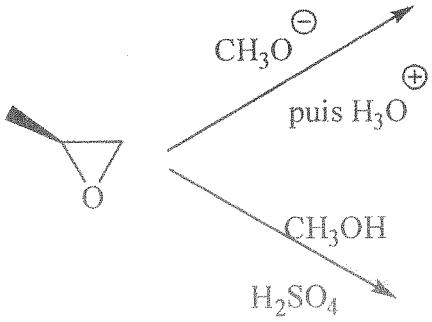
$$\text{anisole} \xrightarrow[FeBr_3]{Br_2} \underline{A} + \underline{A'}$$

$$\underline{A} \xrightarrow[\text{éther}]{Mg} \underline{B} \xrightarrow[2°)\ H_3O^+]{1°)\ CO_2} \underline{C} \xrightarrow{HNO_3/H_2SO_4} \underline{D} \quad \text{(un seul dérivé mononitré)}$$

Donner la structure des composés **A**, **A'**, **B**, **C**, et **D**

Exercice 4 :

Indiquer le composé résultant des réactions suivantes



المكتبة المركزية
كلية العلوم

Détailler le mécanisme et la stéréochimie des composés obtenus

Exercice 5 :

Proposer, à partir de l'éthène comme seul réactif organique, et de tout réactif minéral nécessaire, une synthèse de :

a- acide propanoïque
b- butan-1-ol
c- pentan-3-one

Série n° 1

Exercice 1

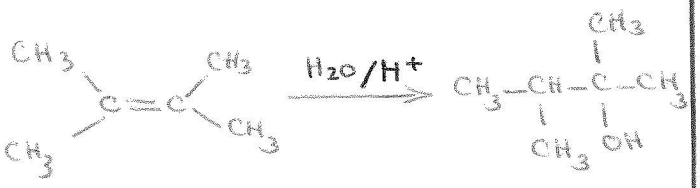
Electrophile	Nucléophile
$H^{\oplus}$	$N\equiv C^{\ominus}$
$AlCl_3$	H_2O
$ZnCl_2$	NH_3
$O=\overset{\oplus}{N}=O$	$R-\bar{O}H$
	$NH_2^{\ominus}$ / $OH^{\ominus}$
	$Cl^{\ominus}$ / $ICH_3^{\ominus}$

Exercice 2

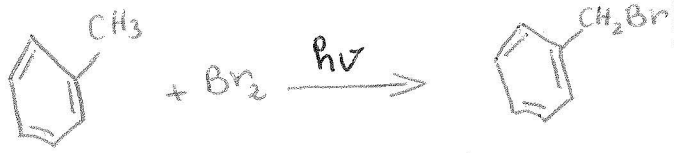
①

C'est une addition nucléophile

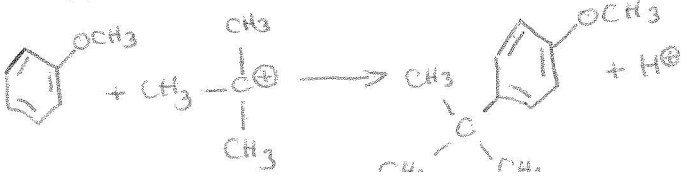
C'est une substitution nucléophile.



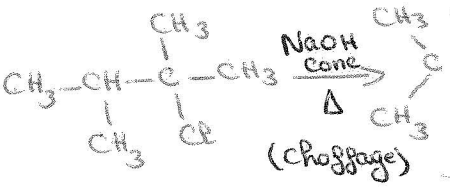
C'est une réaction d'addition



C'est ~~une~~ une substitution radicalaire.



C'est une substitution électrophile



C'est une réaction d'élimination

② - Type de caractère :

a : Nucléophile

b : Nucléophile

c : Electrophile

وادي الذهب
المكتبة العلمية
كلية العلوم

Exercice 3

Rq : Rayonnement et lumière signifie substitution radicalaire

① - Type de réaction : c'est une substitution radicalaire.

- Le mécanisme général de cette réaction :

• Initiation :

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\bullet}$$

• Propagation :

$$CH_4 + Cl^{\bullet} \longrightarrow CH_3^{\bullet} + HCl$$

$$\overset{\bullet}{C}H_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl^{\bullet}$$

• Terminaison :

$$Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet} \longrightarrow Cl_2$$

$$\overset{\bullet}{C}H_3 + \overset{\bullet}{C}H_3 \longrightarrow CH_3-CH_3$$

$$\overset{\bullet}{C}H_3 + Cl^{\bullet} \longrightarrow CH_3Cl.$$

Remarque :

propagation :

$$CH_3Cl + Cl^{\bullet} \longrightarrow CH_2Cl^{\bullet} + HCl$$

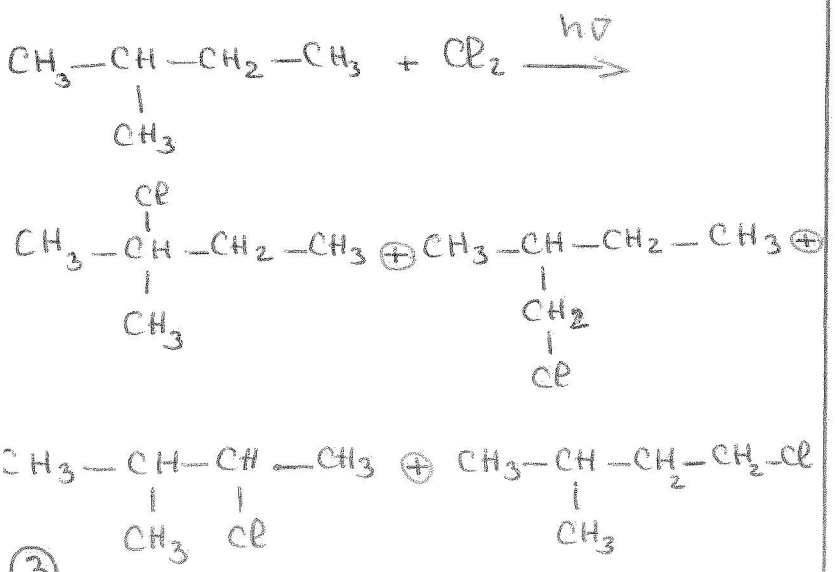
$$CH_2Cl^{\bullet} + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl_2 + Cl^{\bullet}$$

$$CH_2Cl_2 + Cl^\circ \longrightarrow \dot{C}HCl_2 + HCl$$

$$\dot{C}HCl_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl_3 + Cl^\circ$$

pour arrêter la réaction en $\dot{C}H_3$, il faut utiliser un excès de CH_4.

② - L'équation bilan de la réaction :

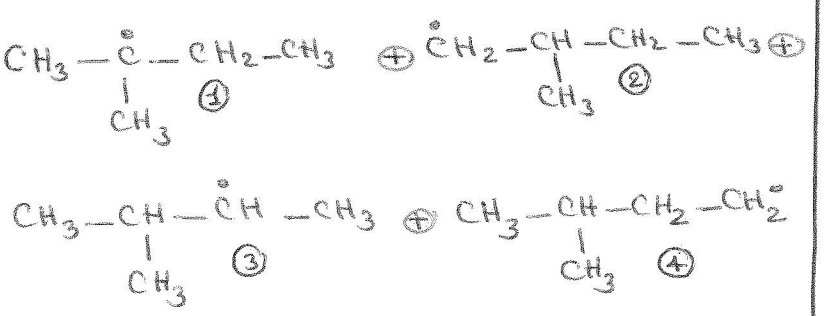


③

Remarque : plus le radical est substitué plus il est stable

$$C^\circ_{III} > C^\circ_{II} > C^\circ_{I}$$

propagation :



① : radical IIIaire (substitution d'1H)

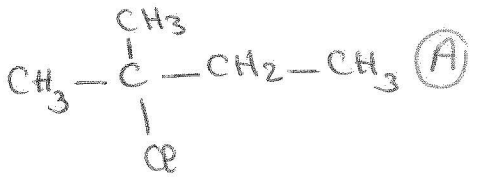
② : radical Iaire (substitution de 6H)

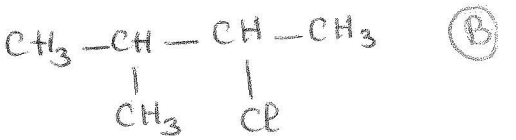
③ : radical IIaire (substitution de 2H)

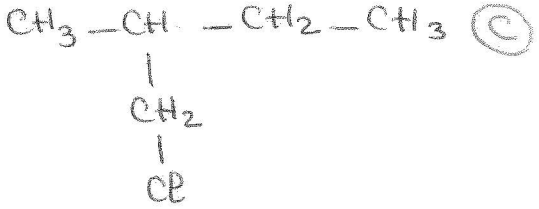
④ : radical Iaire (substitution de 3H)

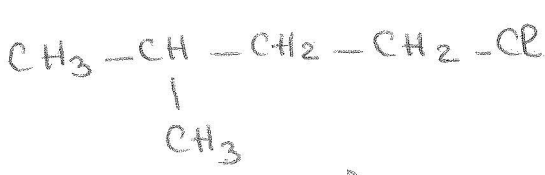
Le radical ⊕ stable se forme rapidement (radical IIIaire)

⇒ Composé A c'est :







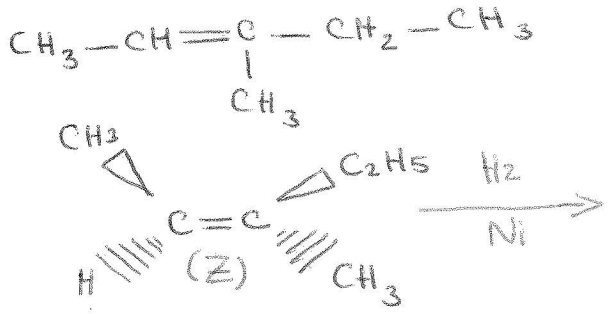


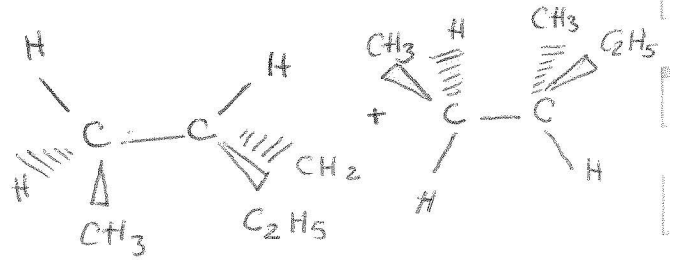
⊛ On différencie les radicales Iaire par : plus le C contient plus de H, plus il est stable.

نادي الأستاذ
المكتبة العلمية

Exercice 4

a) - H_2, Ni de Raney

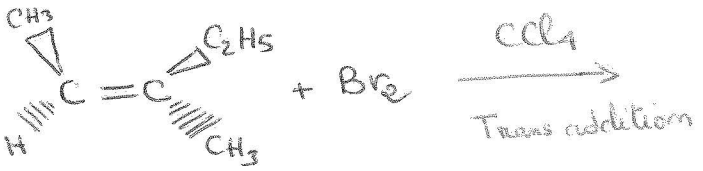


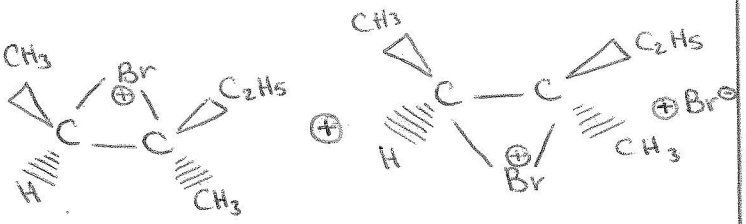


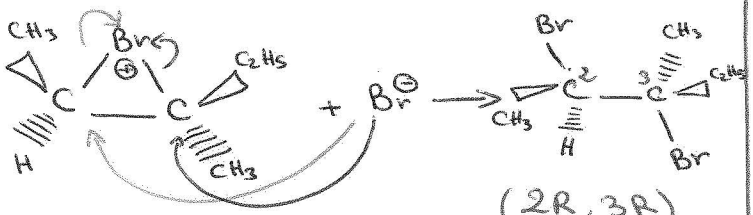
On a pas de C*

On a pas de stéréochimie

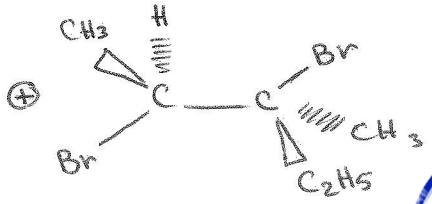
ⓑ - Br_2, CCl_4





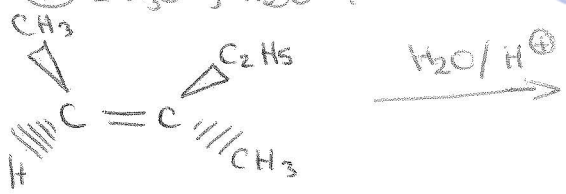


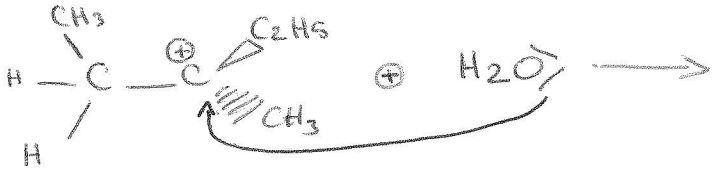
(2R, 3R)

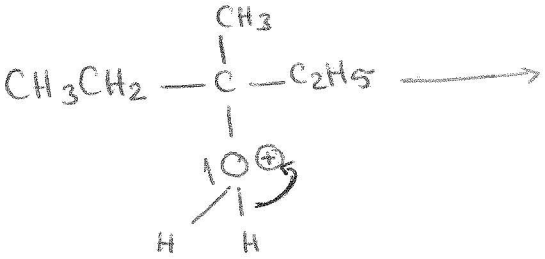


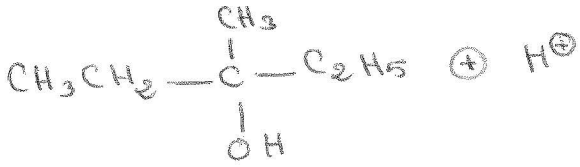
(2S, 3S)

ⓒ - H_3O^+, H_2O :



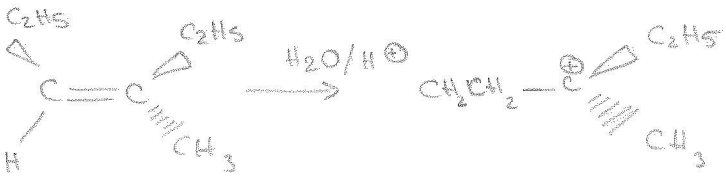


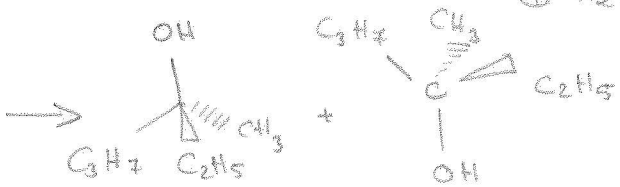




pas de C*

Addition suit la règle de Markowniko : l'hydrogène se fixe sur le C le ⊖ substitue, le ⊕ hydrogéné.



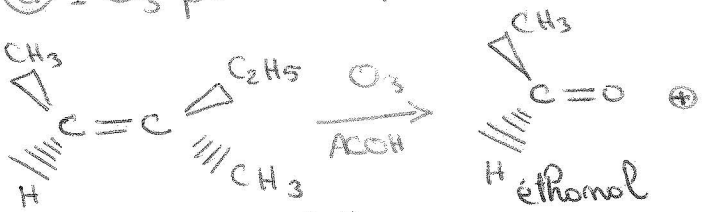


50% S 50% R

RQ : Si on a C*, on Traite deux possibilités.

- L'addition de H_2O/H^+ est régioselective (Markowniko) mais non stéréospécifique car H_2O peut attaque d'un côté ou de l'autre de carbocation.

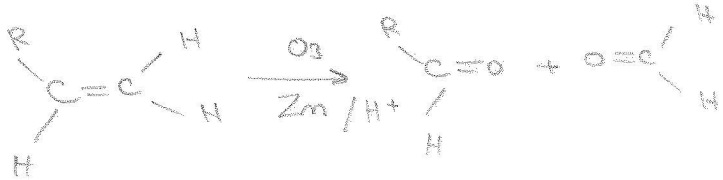
ⓓ - O_3 puis Zn / ACOH : Réducteur



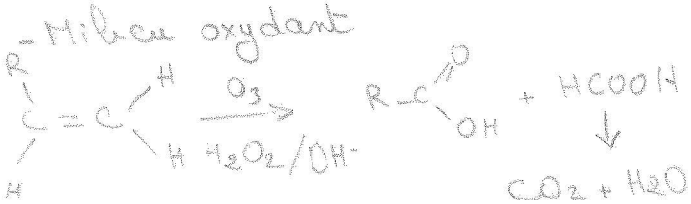
éthanal

butanone.

- Milieu réducteur

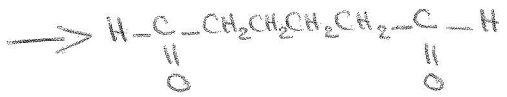


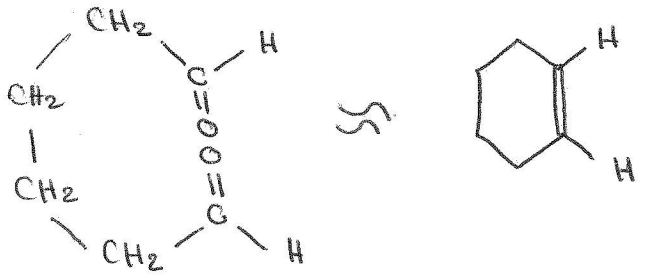
- Milieu oxydant



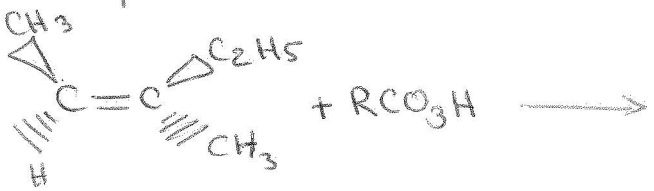
Exemple

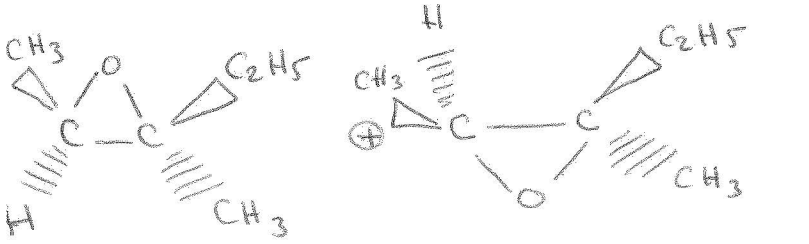
?

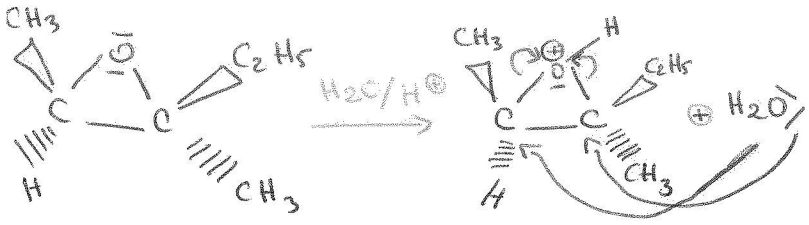




e - péracide : $H_2O / H^{\oplus}$

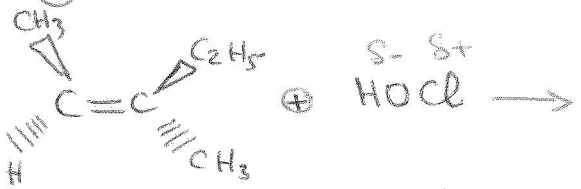


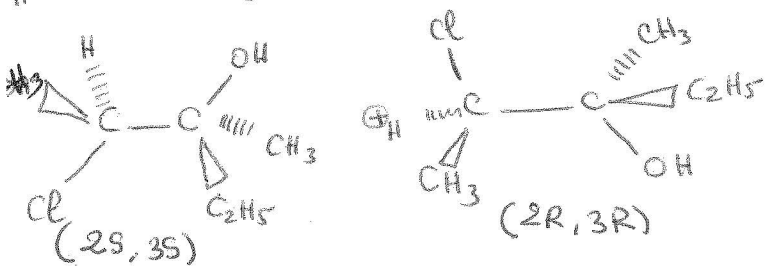




(2R, 3R) (2S, 3S)

f - HOCl :

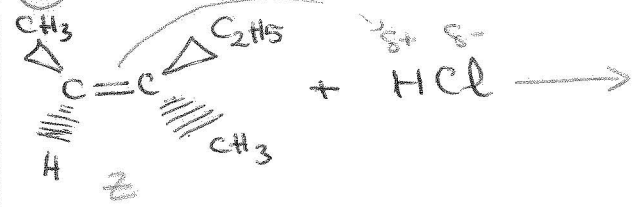


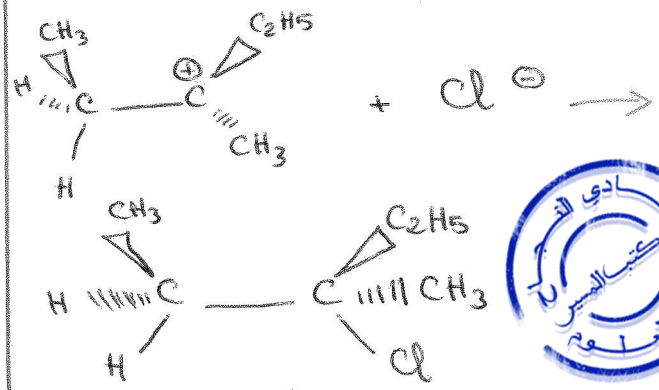


(2S, 3S) (2R, 3R)

Réale de Markowniko v

g - HCl :

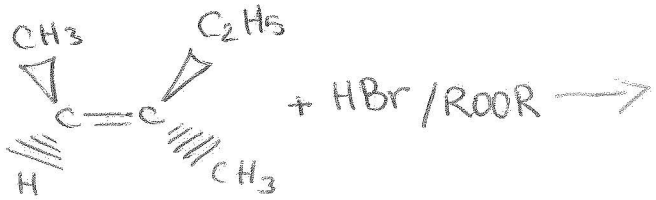


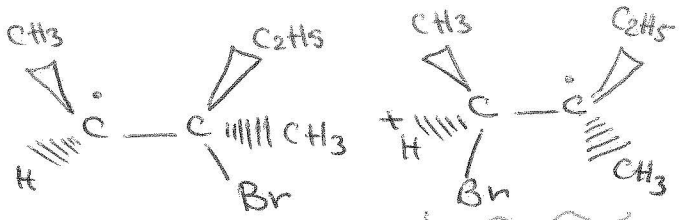


pas de C*

Rq : Si on a C* on traite la stéréo de la molécule

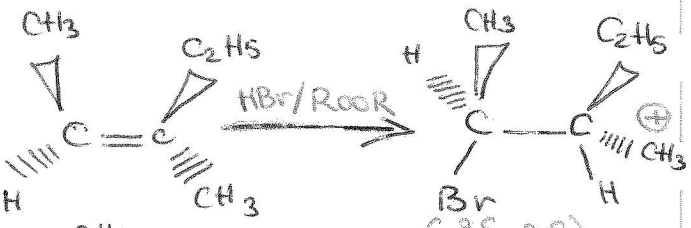
h) - HBr, ROOR radicalaire



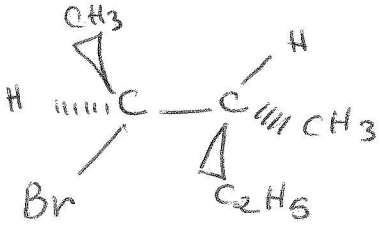


le ⊕ stable Tertiaire

Anti Markowniko v



(2S, 3S)

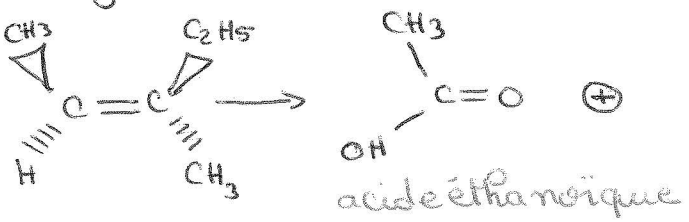


(2S, 3R)

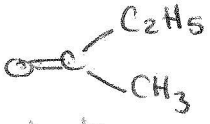
Si le dernier substituant est en avant, on fait une permutation.

i) - $KMnO_4$, H_2O à chaud

oxydation [O]



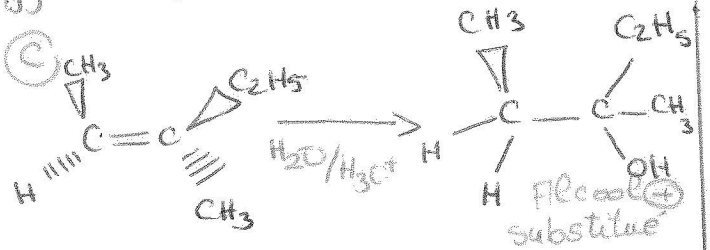
acide éthanoïque



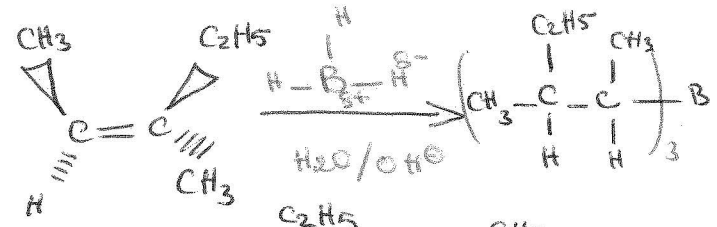
butanone

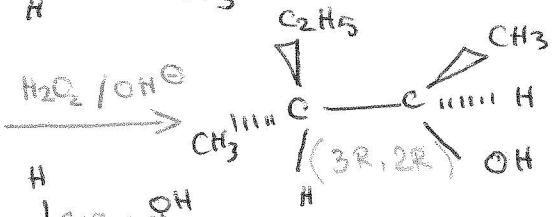
Rq : n'obtient pas aldéhyde dans un milieu oxydant

j) - BH_3 ; $-H_2O / HO^-$

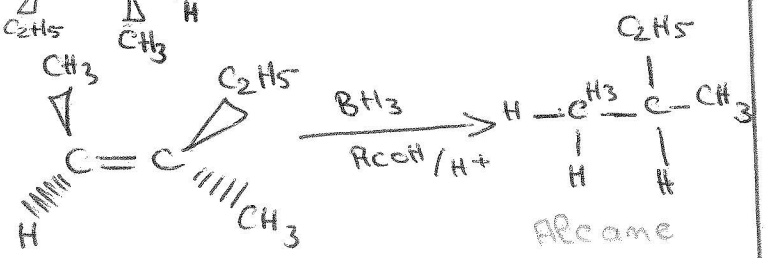


Alcool ⊕ substitué





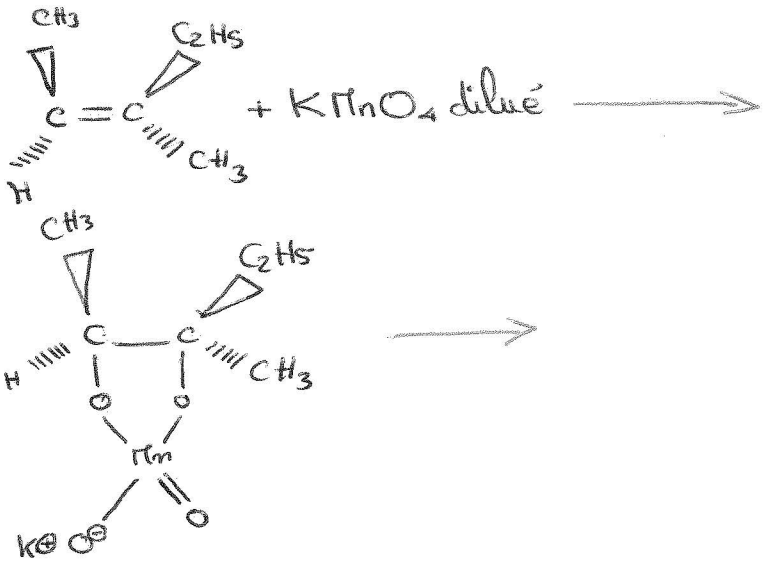
Alcool le ⊖ substitué

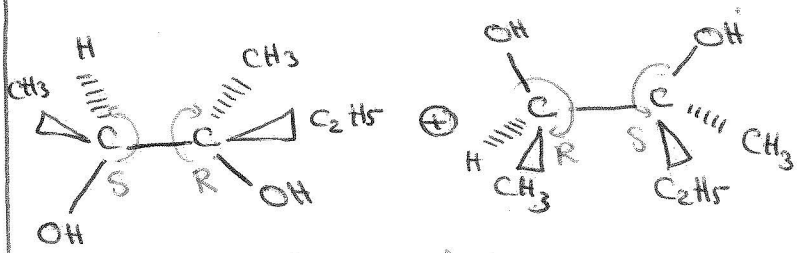


Alcane

Rq : L'addition du Borane C'est une cis addition. (du même côté)

k) - $KMnO_4$ / H_2SO_4 dilué





cis dihydroxylation

مكتبة العلوم

Exercice 5

① H_2

7 g ⟶ 2,24 l

1 mol . M ⟶ 22,4 l

$M = 70$ g/mol

$M = 12x + y = 70$ C_xH_y C_xH_{2x}

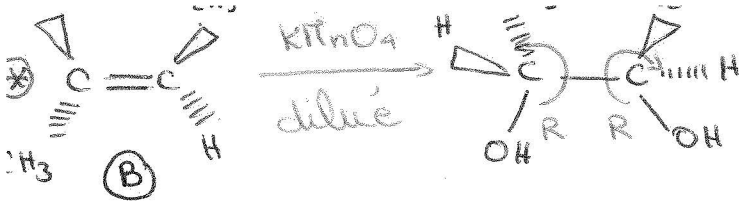
$14x = 70$

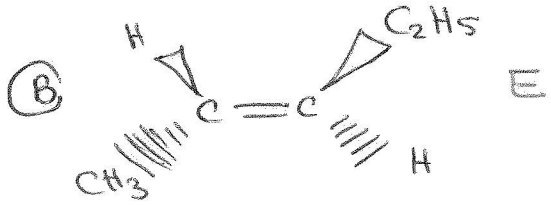
$\Rightarrow x = 5$

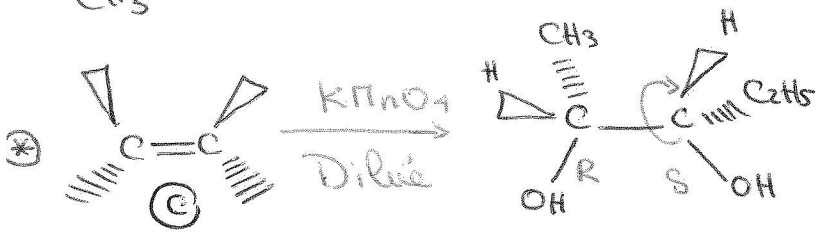
$\Rightarrow$ donc FB est C_5H_{10}

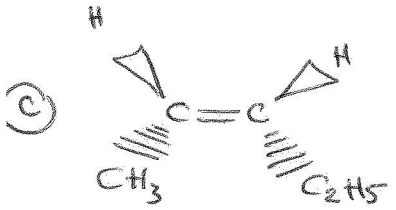
A, B et C $\xrightarrow{H_2/cat}$ ⑥

D, E et F $\xrightarrow{H_2}$ H





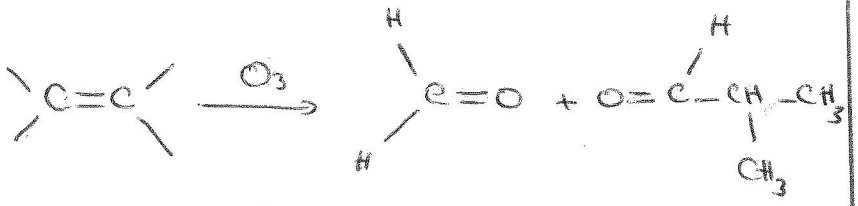




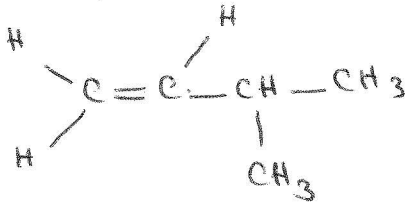
G ($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$) ⇒ pentane

(A) : $CH_2=CH-CH_2CH_2-CH_3$

(2) - Formule de F



(F) :



(3) ⊛ ~~Trouv~~ Formule J

addition de HBr ionique : Règle de Markowniko v

(F) $\xrightarrow[\text{ionique}]{HBr}$ $CH_3-CH(Br)-CH(CH_3)-CH_3$

⊛ - Formule de E :

(J) $\xrightarrow[\text{Alcolique}]{KOH}$ $CH_3CH=C(CH_3)_2$ + HBr

Elimination HBr

⊛ Formule de D :

$CH_3-CH_2-C(=CH_2)-CH_3$

Isomère de position

Exercice 6

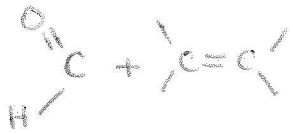
(1) Citral ($C_{10}H_{16}O$)

$$DI = \frac{22-16}{2} = 3$$

le citral (1 fonction aldehyde + 2 doubles liaisons)

avec 2 dl ⇒ $2^2 = 4$ isomères Géométrique

mais pour le citral on a que deux isomères Géométriques Z et E



Z et E

ou

ou mi Z ni E

$C_{10}H_{16}O \xrightarrow[H_2/Pt]{} A(C_{10}H_{22}O)$

(DI = 3) (DI = 0)

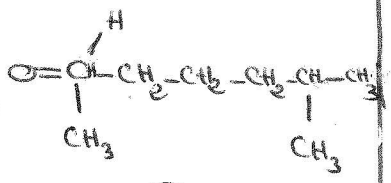
$R-C(=O)-H \xrightarrow[H_2/Ni]{} RCH_2OH$

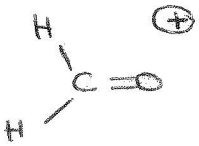
$A(C_{10}H_{22}O) \xrightarrow[H^+/\Delta]{} B(C_{10}H_{20}) + H_2O$

Alcool — Alcène

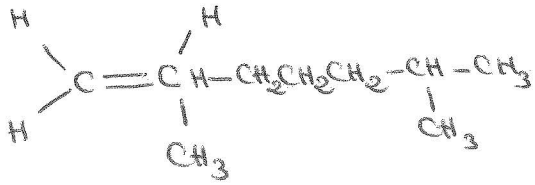
déshydratation

$B(C_{10}H_{20}) \xrightarrow[Zn/H^\oplus]{O_3}$

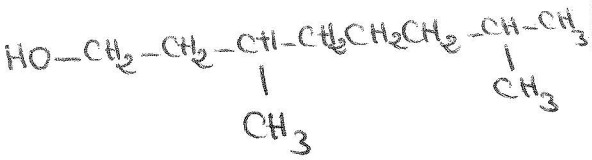




(B)



(A)

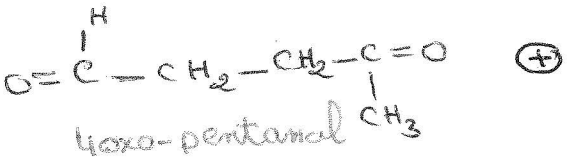


(2)

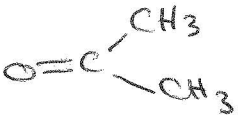
• $(C_{10}H_{16}O) \xrightarrow[Zn/H^\oplus]{O_3}$

Zet E

Ethanedial



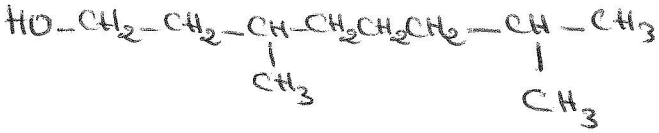
4oxo-pentanal

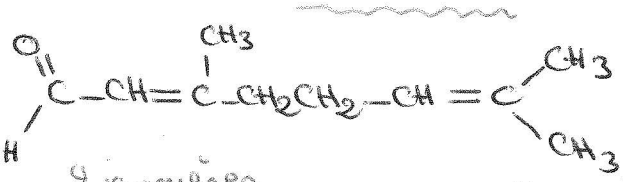


propanone.

• $(C_{10}H_{16}O) \xrightarrow{H_2/Pt}$

Zet E

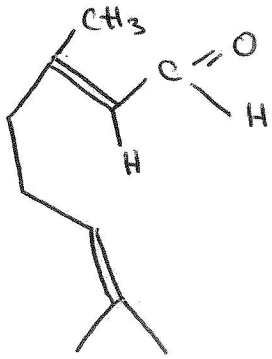


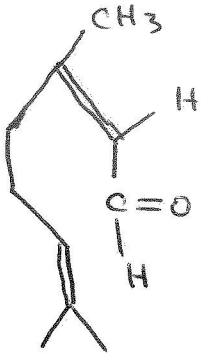


Citral

2 isomères Zet E

pas d'isomérie Géométrique.





(Z)-3,7-diméthylocta-2,6-diénal

نادي الرحمن
المكتبة المركزية
كلية العلوم

Série 2

Exercice 1

$$HC\equiv CH \xrightarrow[THF]{CH_3Li} A + CH_4 \xrightarrow{CH_3CH_2Cl} B$$

$$\overset{\delta^- \delta^+}{HC\equiv CH} \xrightarrow{\overset{\delta^- \delta^+}{CH_3Li}} HC\equiv C^{\ominus}Li^{\oplus} + CH_4$$

Ethyne
acéthylène

(A)

$$HC\equiv C^{\ominus}Li^{\oplus} + CH_4 \xrightarrow{\overset{\delta^+ \delta^-}{CH_3CH_2Cl}} HC\equiv C-C_2H_5$$

(B)

$$B \xrightarrow[THF]{MeLi} C + CH_4 \xrightarrow{CH_3Cl} D$$

$$HC\equiv C-C_2H_5 \xrightarrow[THF]{\overset{\delta^+ \delta^-}{CH_3Li}} Li^{\oplus}C^{\ominus}\equiv C-C_2H_5 + CH_4 \xrightarrow{\overset{\delta^+ \delta^-}{CH_3Cl}}$$

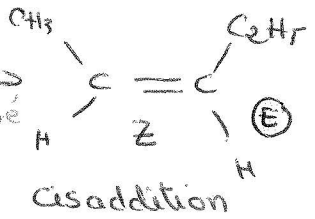
(C)

$$CH_3C\equiv C-C_2H_5$$

(D)

$$D \xrightarrow[\text{Pd désactivé}]{H_2} E \xrightarrow[\text{2) Hydrolyse}]{\text{1) } KMnO_4 \text{ dilué à froid}} F + G$$

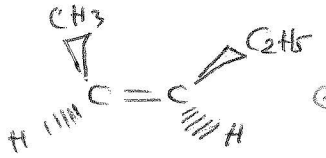
$$CH_3C\equiv C-C_2H_5 \xrightarrow[\text{Pd désactivé}]{H_2}$$



(E)

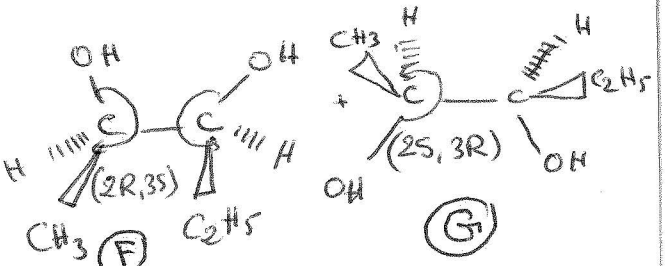
Cis addition

$$\xrightarrow[\text{1) Hydrolyse}]{KMnO_4 \text{ dilué}}$$



$\oplus$ $KMnO_4$ dilué

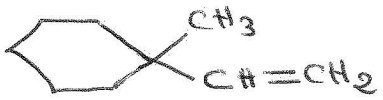
$\longrightarrow$



Exercice 2

$$B \xrightarrow[Zn/H^+]{O_3}$$

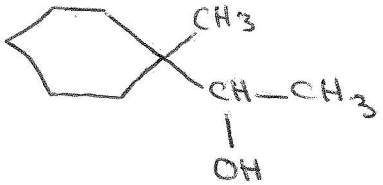
(B) =



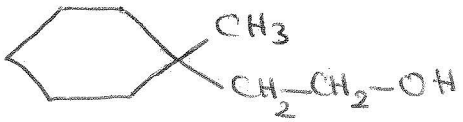
$$A \xrightarrow{H^{\oplus}} B + H_2O$$

Alcool

(A) =

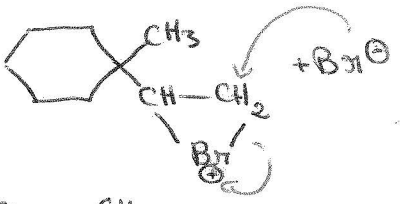


ou

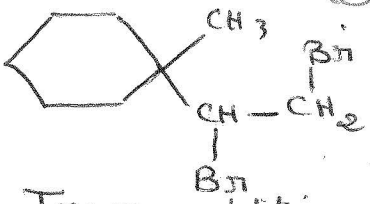


$$B + Br_2 \longrightarrow C \xrightarrow{H^{\oplus}} D + 2H_2O + 2Br^{\ominus}$$

$$B + Br_2 \longrightarrow$$

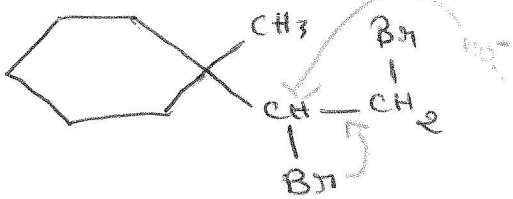


$\longrightarrow$

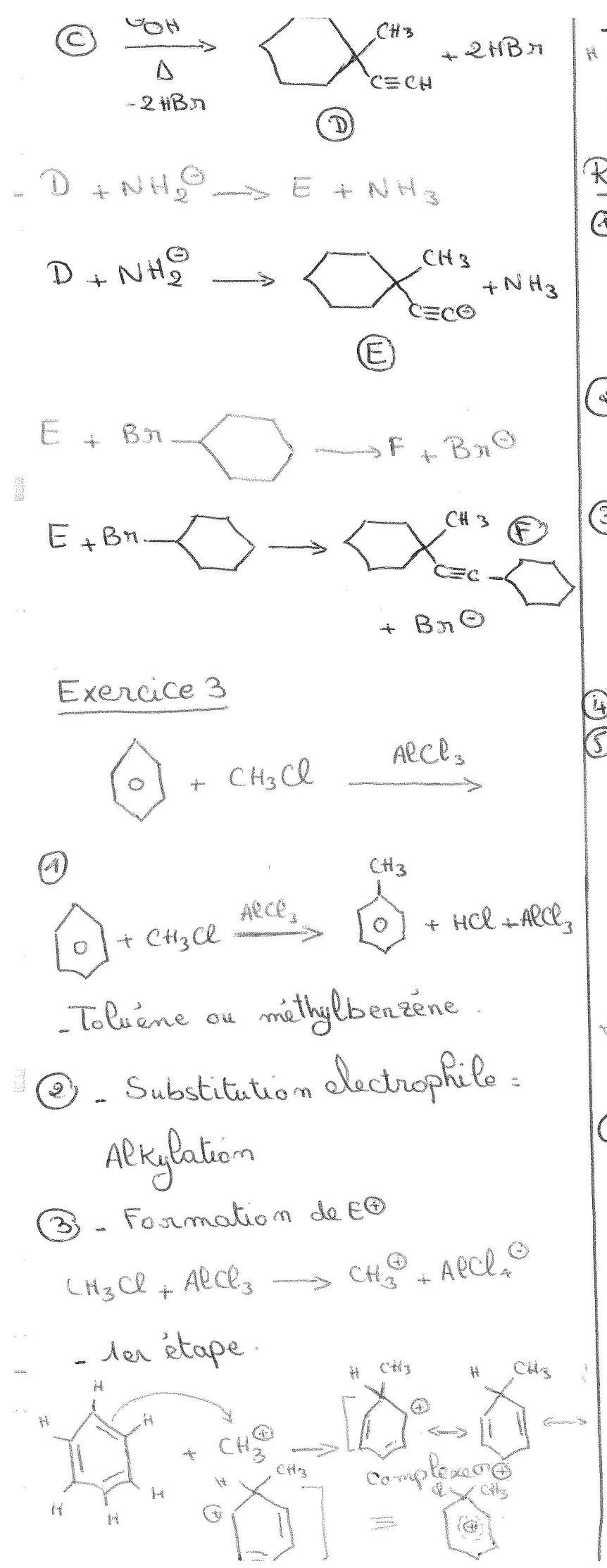


Trans addition

(C)

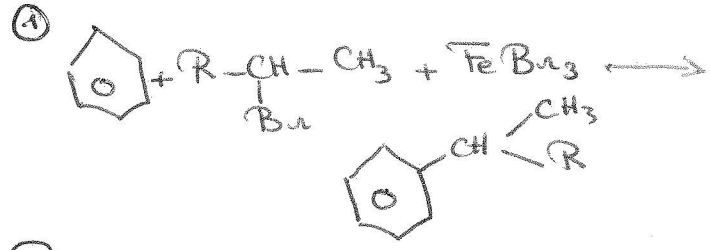


بادي الشرق
المكتبة العلمية
كلية العلوم

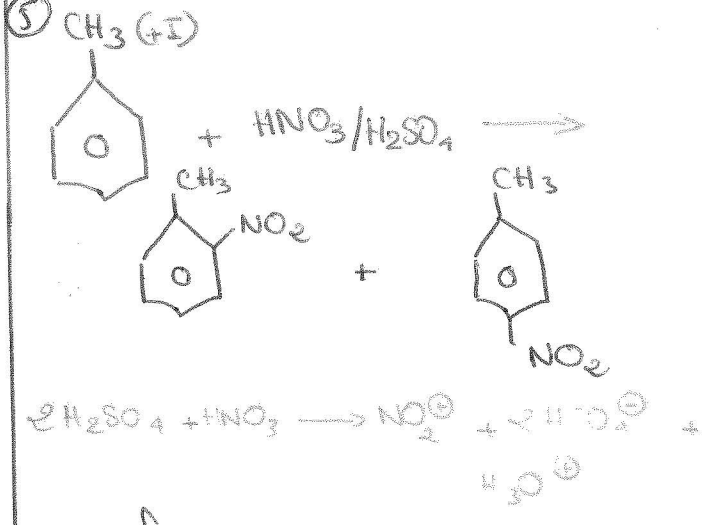


Exercice 3

Remarque

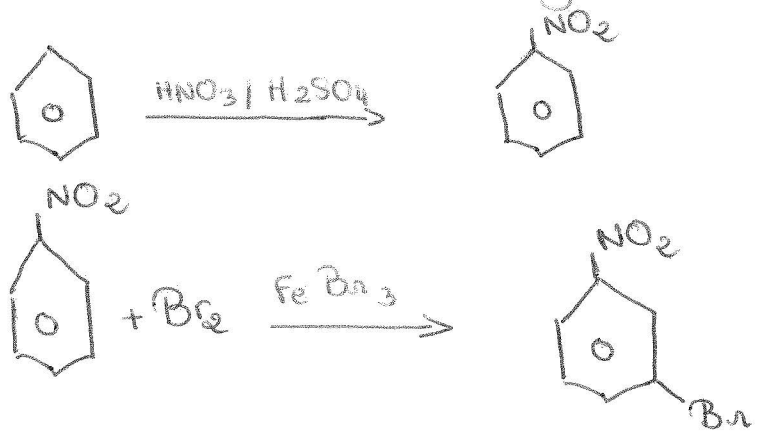


4 Mononitration de A

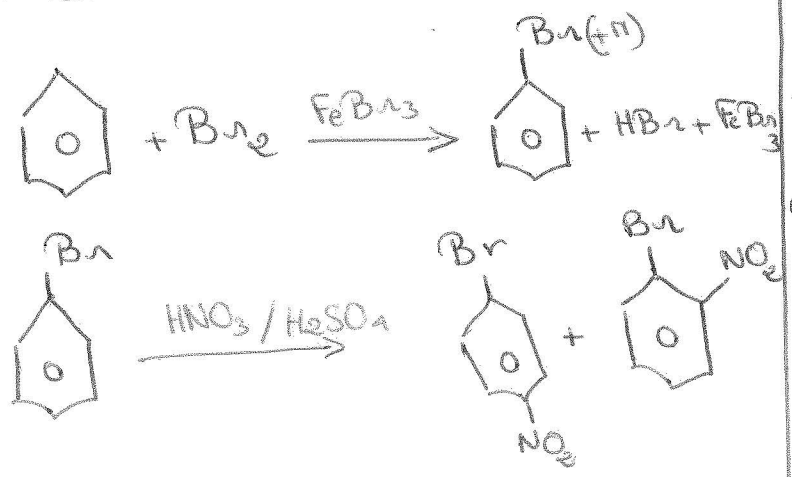


Exercice 4

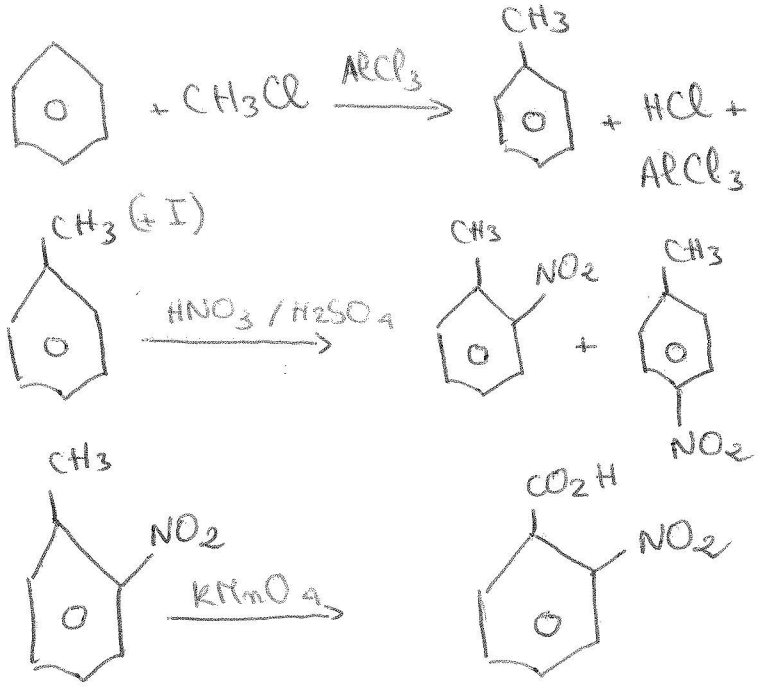
1 - MétaBromonitrobenzène



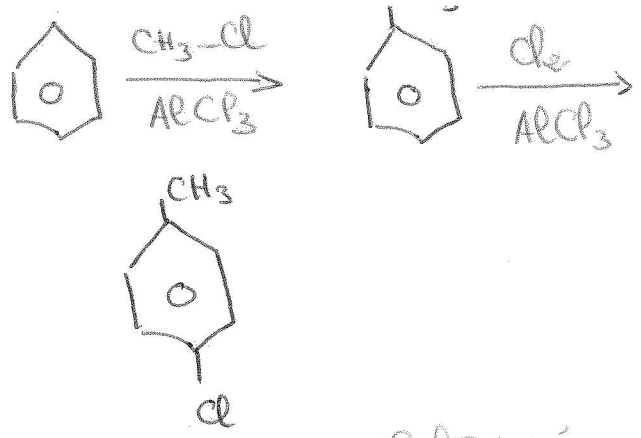
2 - Para - BromonitroBenzène



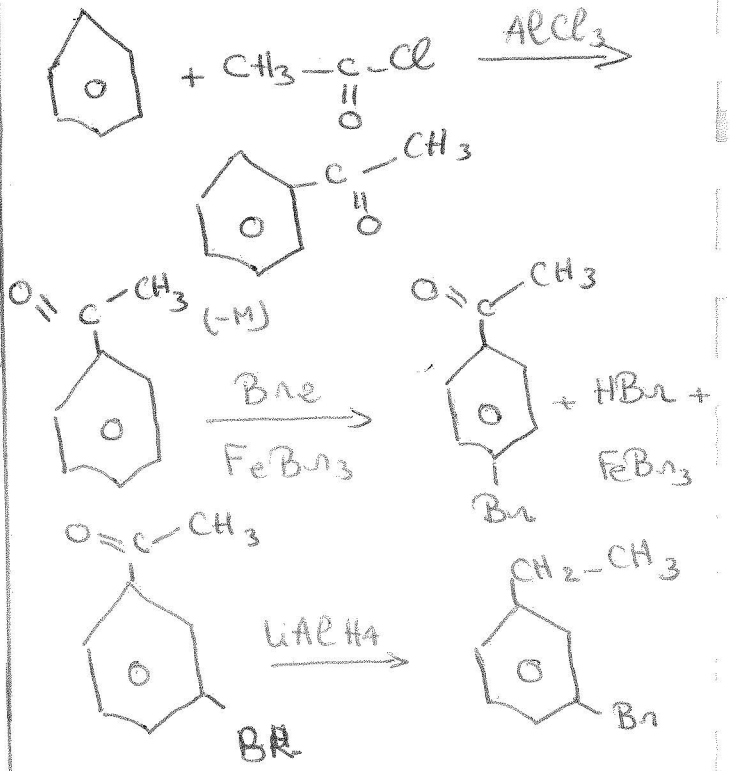
3 - Acide ortho - nitrobenzoïque



4 - Parachlorotoluène

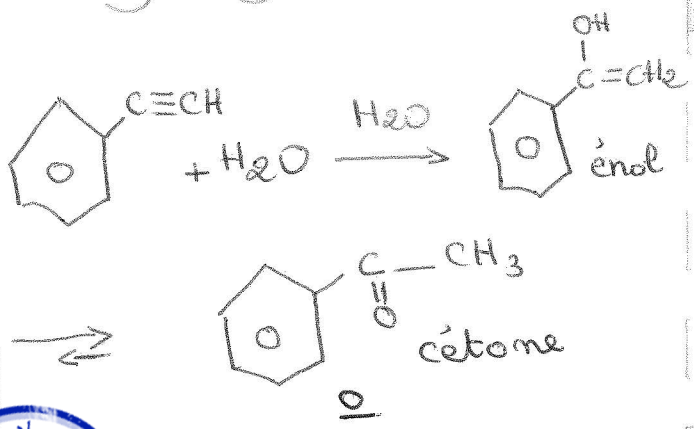


5 - Méta - Bromoéthyl Bénzéne



Exercice 5

- Phénylacetylène + $H_2O \xrightarrow{Hg^{2+}}$ O



مكتبة العلوم

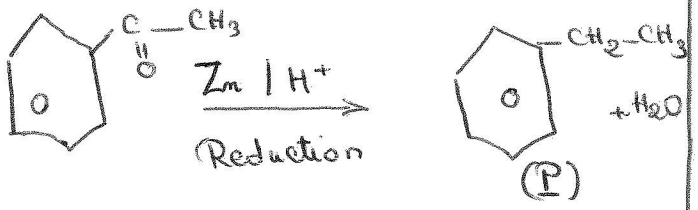
Remarque

$HC\equiv CH + H_2O / Hg^{++} \longrightarrow$

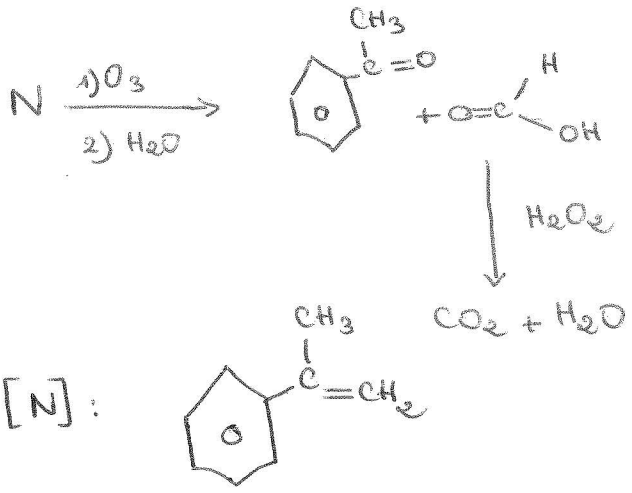
$CH_2=CH(OH) \rightleftharpoons CH_3-C(=O)H$

exceptions

$O \xrightarrow{Zn/H^+} P + H_2O$



$N + O_3$ (puis H_2O) $\longrightarrow O + H_2C=O + H_2O_2$

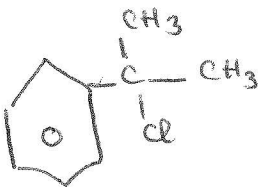


[N] :

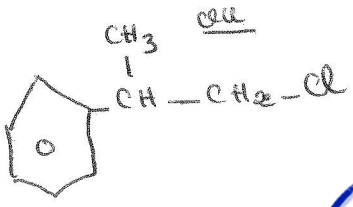
$\Pi + OH^- \longrightarrow N + H_2O + Cl^-$

Elimination

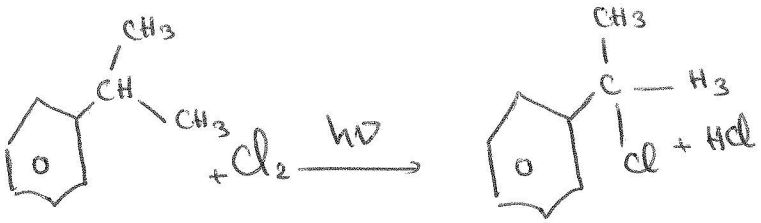
[M]

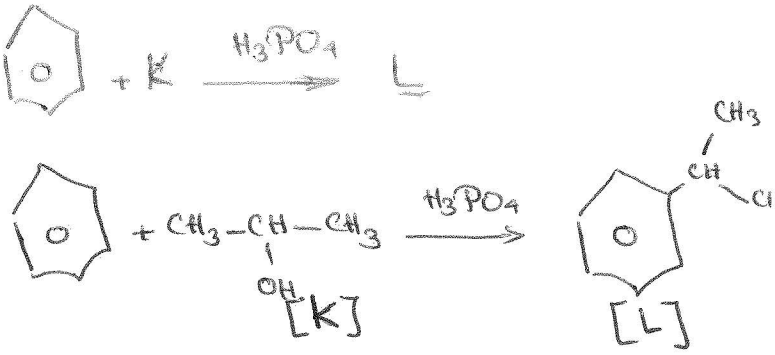


ou

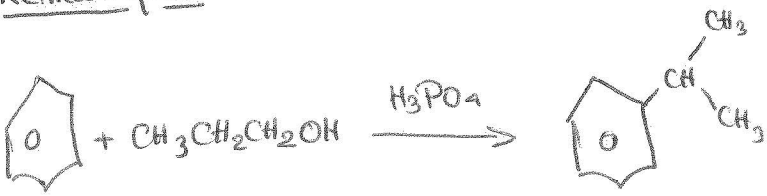


$L + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} M + HCl$





Remarque



$CH_3CH_2CH_2OH + H_3PO_4 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2^{\oplus} \longrightarrow$

$CH_3\overset{\oplus}{C}H_2CH_3$ (Très stable)

Exercice 6

1- propène $\longrightarrow$ propyne

$CH_3CH=CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_3CH(Br)-CH_2(Br)$

$\xrightarrow{2\,NaNH_2 \text{ ou } 2\,KOH} CH_3C\equiv CH$

propyne

2- but-1-yne $\longrightarrow$ oct-3-yne

$CH_3CH_2C\equiv CH \longrightarrow CH_3CH_2C\equiv C-CH_2CH_2CH_2CH$

نادي الأستاذ
المكتبة المركزية
كلية العلوم

$RC\equiv C^{\ominus}Na^{\oplus} + R'X \longrightarrow RC\equiv C-R' + NaX$

① $CH_3CH_2C\equiv CH + NaNH_2 \longrightarrow$

$CH_3CH_2C\equiv C^{\ominus}Na^{\oplus} + NH_3$

② $CH_3CH_2C\equiv CH \xrightarrow[\text{Pd désactivé}]{H_2}$

$H_3CH_2CH=CH_2 \xrightarrow{HBr\ /\ R'OOR}$

$CH_3CH_2CH_2CH_2Br$

③ $CH_3CH_2C\equiv C^{\ominus}Na^{\oplus} + CH_3CH_2CH_2CH_2Br$

$\longrightarrow CH_3CH_2C\equiv C-CH_2CH_2CH_2CH_3$

oct-3-yne

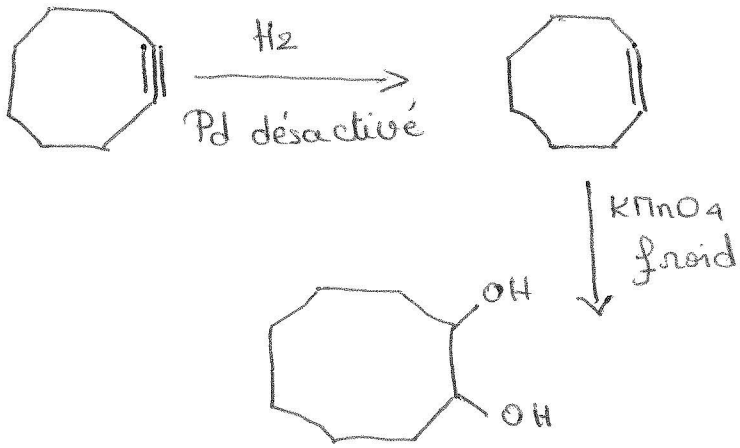
Rq : Pd désactivé ou $Pd/BaSO_4$

3-propyne $\longrightarrow CH_3\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_2-Br$

$CH_3C\equiv CH \xrightarrow{HCl} CH_3\underset{\underset{Cl}{|}}{C}=CH_2$

$\xrightarrow{HBr/\text{peroxyde}} CH_3\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_2Br$

4) cyclooctyne $\longrightarrow$ cis-cyclooctane-1,2-diol

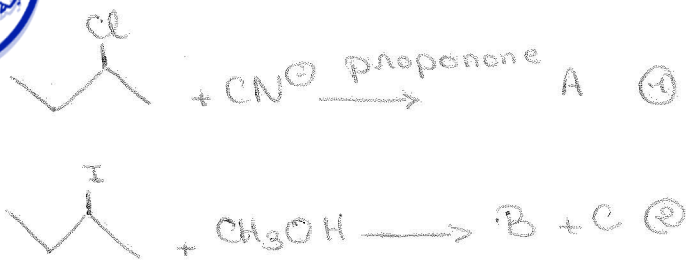


Série 3

Exercice 1

SN → SN_1 → 2 étapes : $V = k[R_x]$

SN → SN_2 → 1 étapes $V = k[R_x][Nu]$



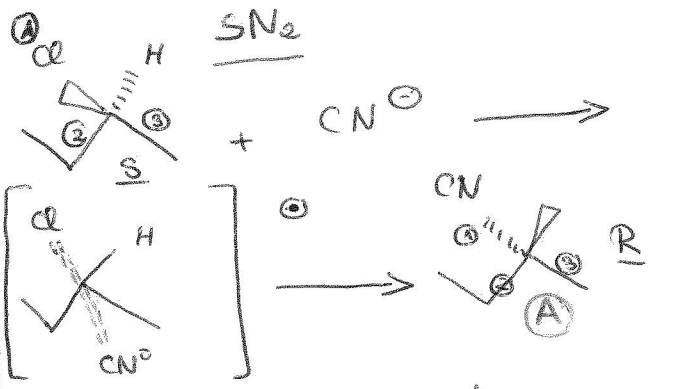
a/

① mécanisme SN_2 car $CN^{\ominus}$ est plus nucléophile que CH_3OH

un seul produit op actif.

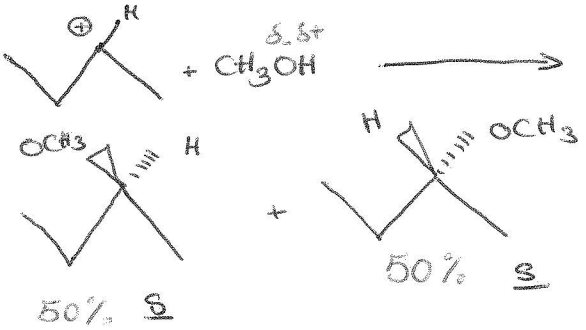
② mécanisme SN_1 car on obtient un mélange optiquement ~~ac~~ inactif (mélange racémique)

et I est ⊕ nucléofige que Cl



Inversion de config appelé inversion de Walden

SN1



mélange racémique optiquement inactif.

b/- SN_1 favorisé par :

- un bon nucléofuge
- Solvant polaire, protique

(protique peut produire H^+)

H_2O, CH_3OH.

- SN_2 favorisé par :
  - un bon nucléophile
  - Solvant polaire aprotique

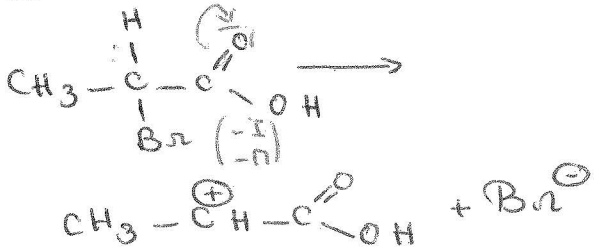
(propanone cétone)

RQ:

nous avons négliger Substrat car on a halogénure secondaire

Exercice 2

(*)



L'effet (-I) déstabilise le carbocation

(*)

$CH_3-\underset{Br}{CH}-CH_3 \longrightarrow CH_3-\overset{\oplus}{C}H-CH_3 + Br^{\ominus}$ (+I)

(+I) stabilise le carbocation

⇒ l'acide est moins réactif à cause de l'effet (-I) du $-C(=O)OH$ (SN_1)

Exercice 3

1/ (*)

$Br-CH_2-OCH_3 \longrightarrow \overset{\oplus}{C}H_2-\underset{(+M)}{\bar{O}}-CH_3 \longleftrightarrow$

$CH_2=\overset{\oplus}{O}-CH_3$

(*)

$CH_3-CH_2-Br \longrightarrow CH_3-\overset{\oplus}{C}H_2$ (+I)

(*)

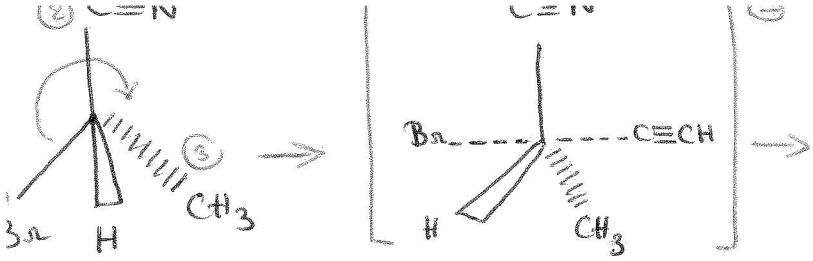
$\overset{\oplus}{C}H_2-\bar{O}-CH_3$ est ⊕ stable que $CH_3-\overset{\oplus}{C}H_2$ car l'effet (+M) est plus fort que l'effet (+I). donc $BrCH_2OCH_3$ donne ⊕ facilement SN_1 que $BrCH_2CH_3$.

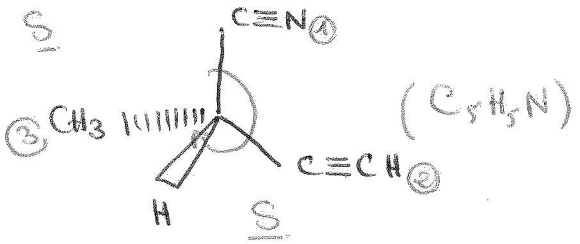
2/

$V = k[R-Br][HC\equiv C^{\ominus}]$

⇒ Mécanisme SN_2

نادي الشجر
الشعب الأمير
كلية العلوم

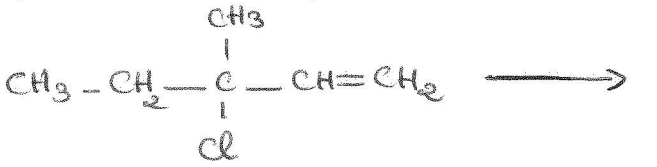


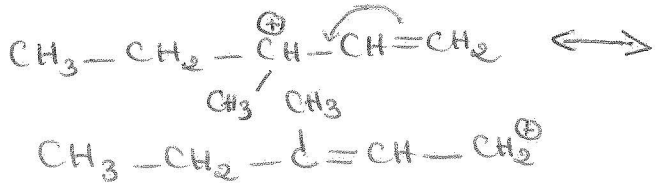


(C_5H_5N)

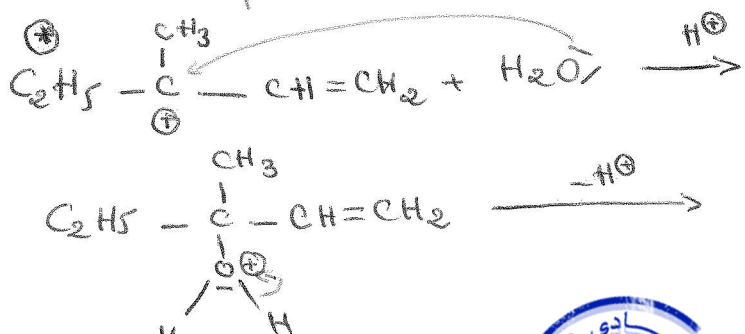
L'inversion non valable dans cas à cause d'ordre de substitution.

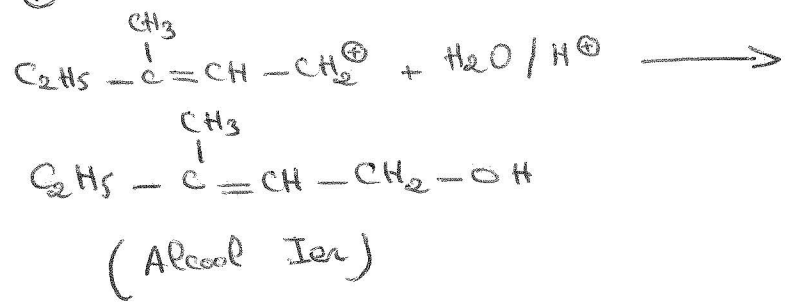
3/- 1er étape :





2ème étape :





(Alcool Ier)

Exercice 4

(2S, 3S)-2-chloro-3-phénylbutane

$\xrightarrow[CH_3OH]{NaOH} C_{10}H_{12} + C_{10}H_{14}O$

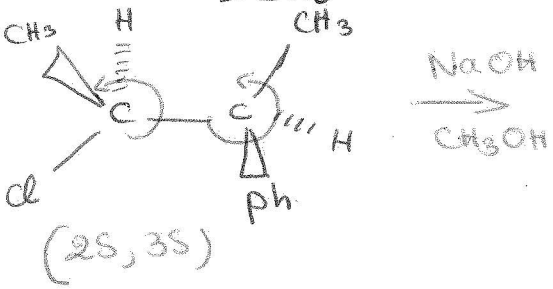
• $C_{10}H_{12}$: élimination, E_2,

DI = 5 ⇒ Alcène

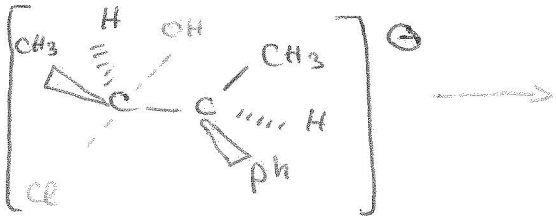
• $C_{10}H_{14}O$: SN_2, DI = 4 (phényl)

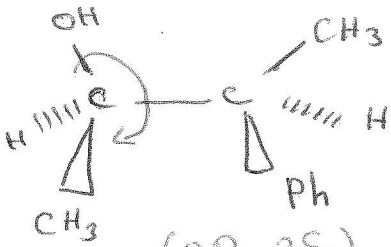
⇒ Alcool.

⇒ SN_2



(2S, 3S)

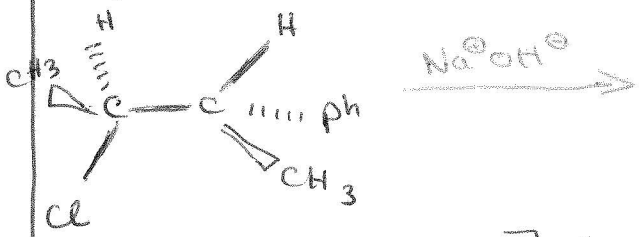


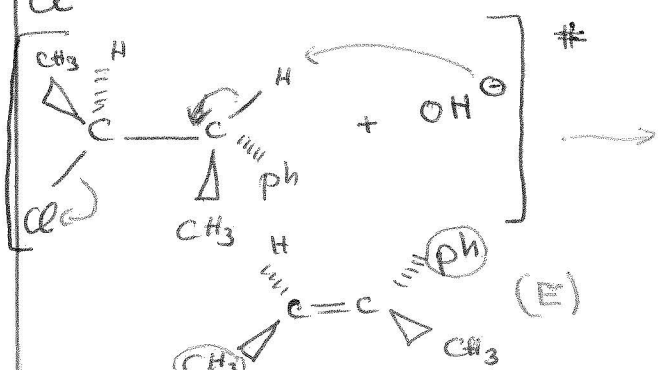


$(C_{10}H_{14}O)$

(2R, 3S)

⇒ E_2



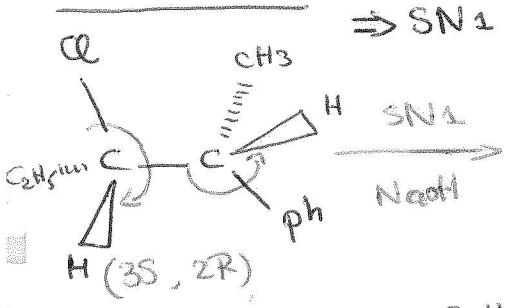


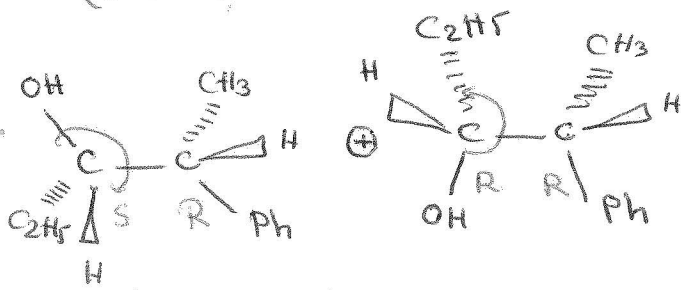
(E)

RQ : pour faire l'inversion il faut que (Halogénure et H) soit ~~cop~~ anticoplanaire (dans le plan c'est mieux)

Exercice 5

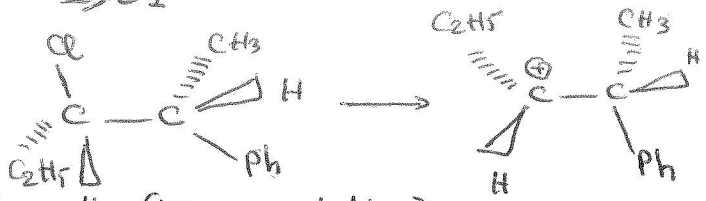
⇒ SN1



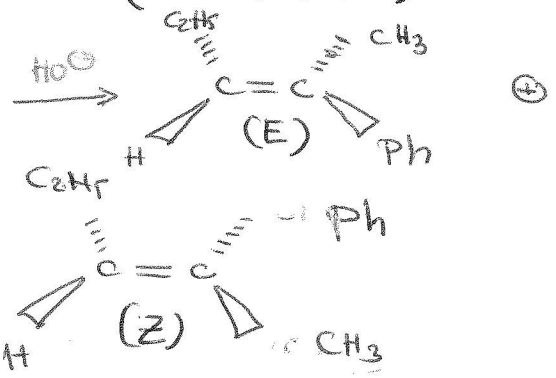


Mélange racémique

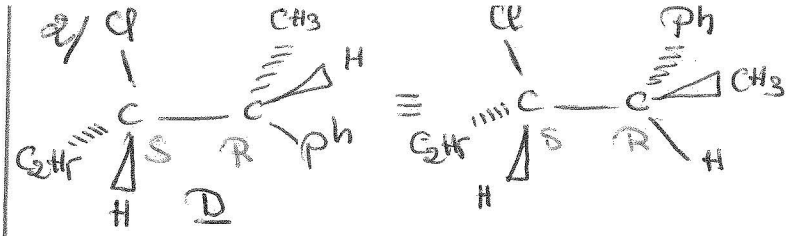
⇒ E1

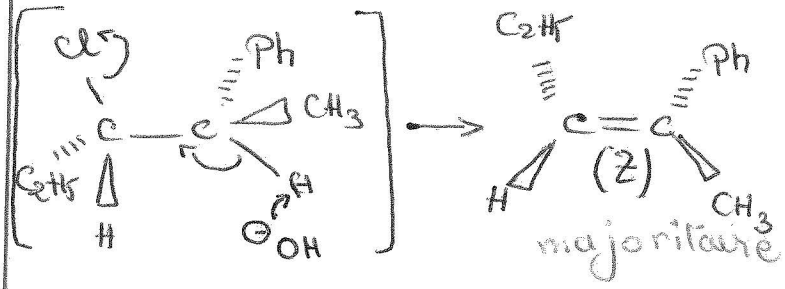


(libre rotation)

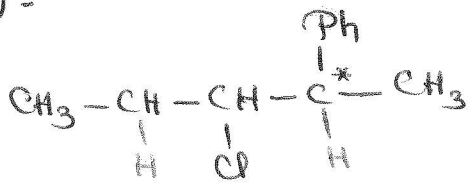


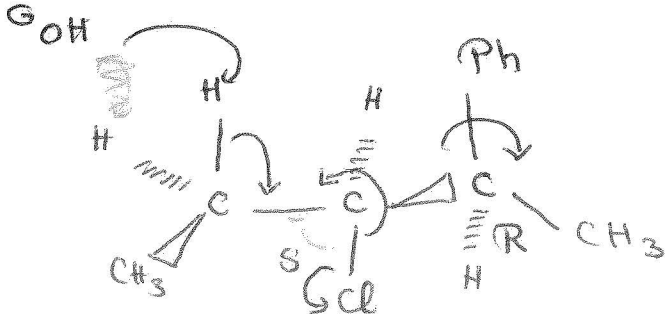
2/

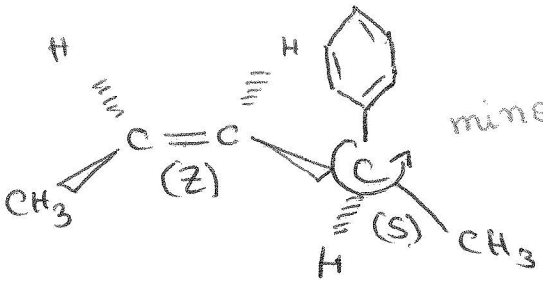




3) -

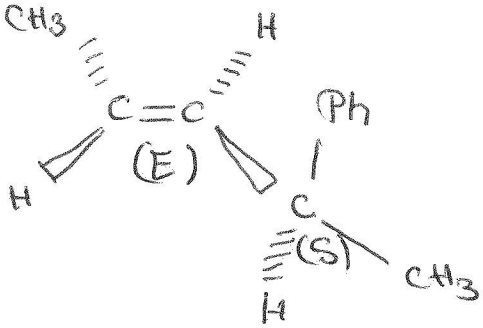






minoritaire

ou



نادي الشعب الكتب العلمية

Série 4

Exercice 1

C_3H_3Br $\quad DI = \frac{(2\times3+2)-(3+1)}{2} = 2$ $\quad Br-CH_2-C\equiv CH$ (J)

$$J + Mg \xrightarrow{\text{éther}} A \xrightarrow[\text{Puis } H_3O^+]{\text{butanal}} B \xrightarrow[\text{pyridine}]{SOCl_2} C \xrightarrow[\text{éthanol}]{KOH\ \Delta} D \cdot D'$$

$$\underset{(J)}{Br-CH_2-C\equiv CH} \xrightarrow[\text{Sec (Anhydre)}]{\text{Ether}} \underset{(A)}{Br\overset{\delta+}{Mg}\overset{\delta-}{CH_2}-C\equiv CH} \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ \text{Butanal}}$$

butanal $CH_3-CH_2CH_2-C(=O)-H$

$$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{O^-Mg^+Br}{\underset{|}{C}}(H)-CH_2-C\equiv CH \xrightarrow{H_3O^+} \underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-C\equiv CH \ (B)$$

$$\xrightarrow[\text{Pyridine}]{SOCl_2} CH_3-CH_2CH_2-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2C\equiv CH \ (C) \xrightarrow[\text{Ethanol}]{KOH\ \Delta}$$

$$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-C\equiv CH \ \oplus \ CH_3CH_2CH_2CH=CH-C\equiv CH$$

$$D.D' \xrightarrow[2)\ Zn,\ CH_3COOH]{1)\ O_3} \text{butanal} - \text{propanal} + \text{autre produits}$$

$$D: CH_3CH_2CH_2CH=CH-C\equiv CH \xrightarrow[2)\ Zn,\ CH_3COOH]{1)\ O_3} CH_3CH_2CH_2C(=O)H + O=C(H)-C\equiv CH$$

$$D': CH_3CH_2CH=CH-CH_2-C\equiv CH \xrightarrow[2)\ Zn,\ CH_3COOH]{1)\ O_3} CH_3CH_2C(=O)H + O=C(H)-CH_2-C\equiv CH$$

$$D.D' \xrightarrow{C_2H_5MgBr} E.E' + \text{Composés Gazeux.}$$

$$D: Pr-CH=CH-C\equiv CH + \overset{\delta-}{C_2H_5}\overset{\delta+}{Mg}Br \longrightarrow Pr-CH=CH-C\equiv C^-Mg^+Br + C_2H_6\ (g)$$

$$D': Et-CH=CH-CH_2-C\equiv CH + C_2H_5MgBr \longrightarrow Et-CH=CH-CH_2-C\equiv C^-Mg^+Br + C_2H_6\ (g)$$

$$E.E' \xrightarrow{J} F.F' + 2MgBr_2$$

$$E: Pr-CH=CH-C\equiv C^-Mg^+Br + \overset{\delta-}{Br}\overset{\delta+}{CH_2}-C\equiv CH \longrightarrow$$

$$Pr-CH=CH-C\equiv C-CH_2-C\equiv CH\ (F) + MgBr_2$$

$$E': C_2H_5-CH=CH-CH_2-C\equiv C^-Mg^+Br + BrCH_2-C\equiv CH \longrightarrow$$

$$C_2H_5-CH=CH-CH_2-C\equiv C-CH_2C\equiv CH\ (F') + MgBr_2$$

نادي المكتبة السرية لكلية العلوم

$F, F' \xrightarrow{C_2H_5MgBr} G, G'$ + Composés Gazeux

$$F + C_2H_5\overset{\delta-}{M}g\overset{\delta+}{B}r \longrightarrow n.Pr-CH=CH-C\equiv C-CH_2-C\equiv C^{\ominus}\overset{\oplus}{M}gBr + C_2H_6\,(g) \quad (G)$$

$$F' + C_2H_5MgBr \longrightarrow C_2H_5-CH=CH-CH_2-C\equiv C-CH_2-C\equiv C^{\ominus}\overset{\oplus}{M}gBr + C_2H_6\,(g) \quad (G')$$

$$G, G' \xrightarrow[\text{Puis } H^{\oplus}]{} H, H' \xrightarrow[Pd.BaSO_4]{H_2} I, I'$$

$$RC\equiv C^{\ominus}\overset{\oplus}{M}gBr + \triangle O \longrightarrow R-C\equiv C-CH_2-CH_2-O^{\ominus}\overset{\oplus}{M}gBr \xrightarrow{H^{\oplus}} R-C\equiv C-CH_2CH_2OH$$

H : $nPr-CH=CH-C\equiv C-CH_2C\equiv C-CH_2CH_2-OH \xrightarrow[\text{Pd désact}]{1)\ H_2}$

$CH_3CH_2CH_2-CH=CH-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2CH_2-OH$ (I)

H' : $C_2H_5-CH=CH-CH_2-C\equiv C-CH_2-C\equiv C-CH_2CH_2OH \xrightarrow[\text{Pd désact}]{H_2}$

$CH_3CH_2CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2CH=CH-CH_2-CH_2-OH$. (I')

Exercice 2

$M \xrightarrow{CrO_3, Pyr, CH_2Cl_2} O \xrightarrow[2)\ H_2O,\ H^{\oplus}]{1)\ H_3CMgBr} N$

$$CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_3 \xrightarrow{[O]} H_3C-\overset{\delta+}{\underset{\underset{\delta-}{O}}{C}}-CH_3 \xrightarrow[H_2O,\ H^{\oplus}]{\delta-\ \delta+\ H_3CMgBr} H_3C-\underset{\underset{O^{\ominus}MgBr^{\oplus}}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$$

$$\xrightarrow{H_2O,\ H^+} CH_3-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3$$ 2-méthylpropan-2-ol $\neq N$.

$B \xrightarrow[\Delta]{SOCl_2} X \xrightarrow[\text{éther anhydre}]{Mg} Y \xrightarrow[2-H_2O,\ H^+]{1-\text{méthanal}} N$

$$CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_3 \xrightarrow[\Delta]{SOCl_2} CH_3-\underset{Cl}{CH}-CH_3\ (X) \xrightarrow{Mg} CH_3-\underset{MgCl}{CH}-CH_3\ (Y)$$

$$\longrightarrow (CH_3)_2\overset{\delta-}{C}H-\overset{\delta+}{M}gCl \xrightarrow{CH=O\ (H)} (CH_3)_2CH-CH_2-O^{\ominus}\overset{\oplus}{M}gCl \xrightarrow{H_2O,\ H^{\oplus}}$$

$(CH_3)_2CH-CH_2-OH$ N 2-méthylpropan-1-ol

$$M \xrightarrow[\text{solvant anhydre}]{NaNH_2} P \xrightarrow{CH_3-Cl} N$$

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow{\text{Base}} CH_3-\underset{\underset{O^{\ominus}Na^{+}\ (P)}{|}}{CH}-CH_3 + NH_3 \xrightarrow{\overset{\delta+}{CH_3}-\overset{\delta-}{Cl}}$$

$$CH_3-\underset{\underset{O-CH_3}{|}}{CH}-CH_3$$ 2-méthoxypropane $\neq N$.

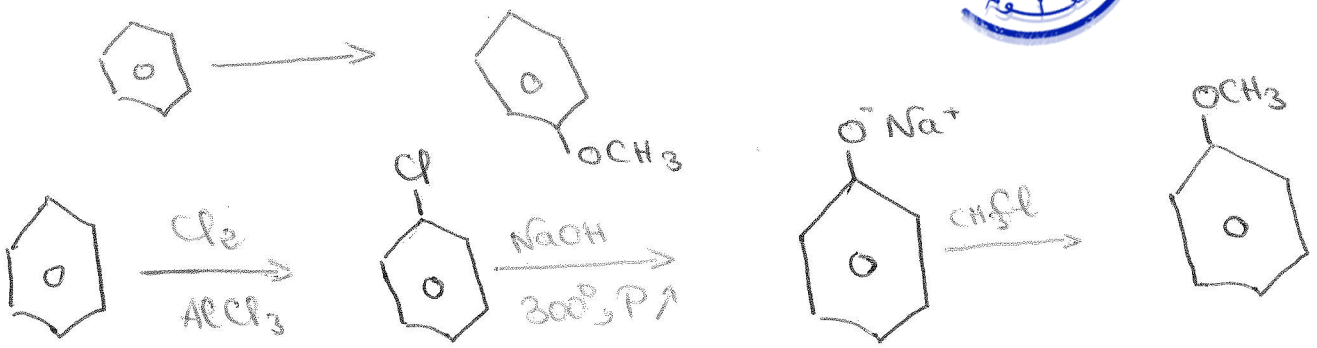
$$M \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} Q \xrightarrow[H_2O_2,\ NaOH]{BH_3,\ THF} N \text{ majoritaire}$$

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} CH_3-CH=CH_2 + H_2O \xrightarrow[H_2O_2,\ NaOH]{BH_3}$$

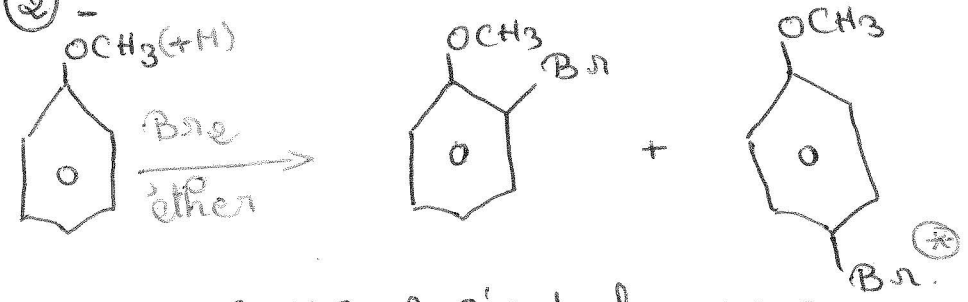
$$CH_3-CH_2-CH_2-OH$$ propan-1-ol $\neq N$

Exercice 3

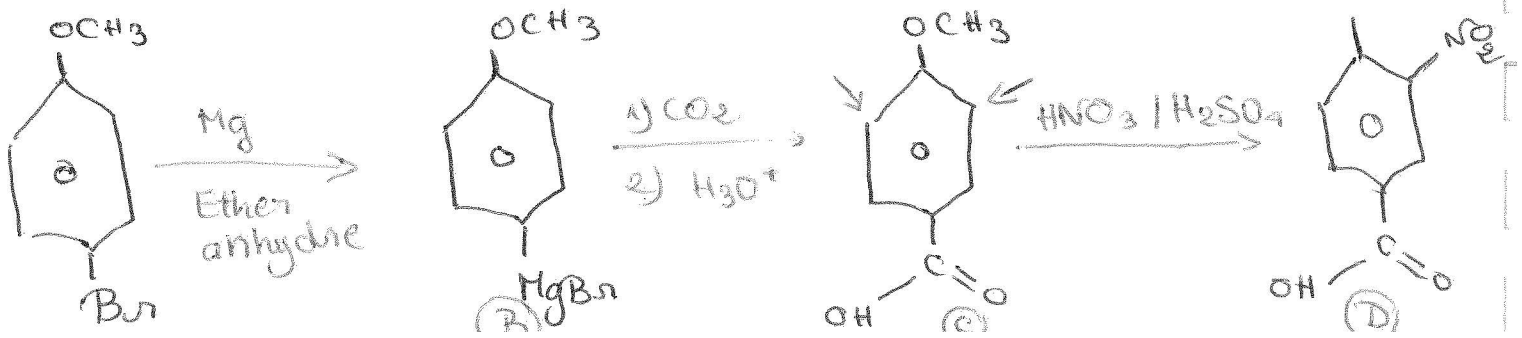
① - Préparer l'anizole :

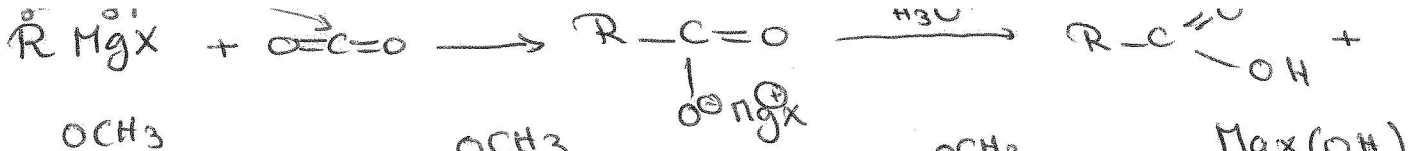


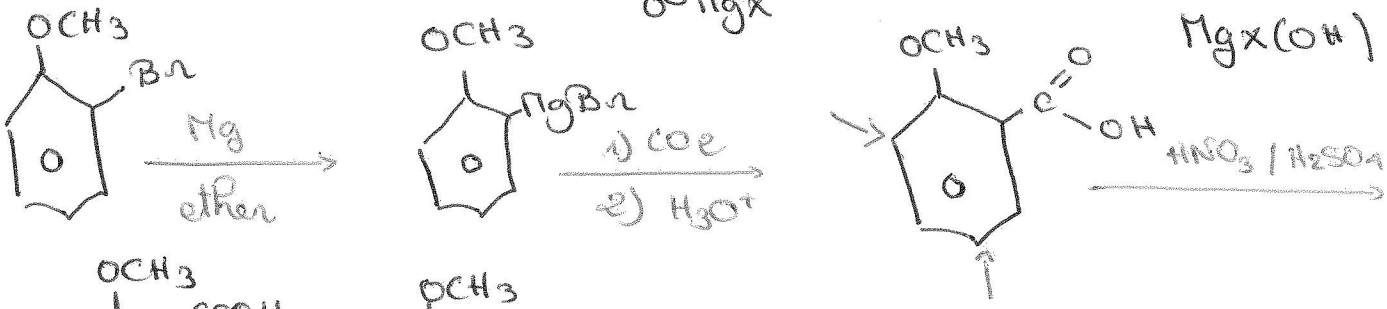
② -

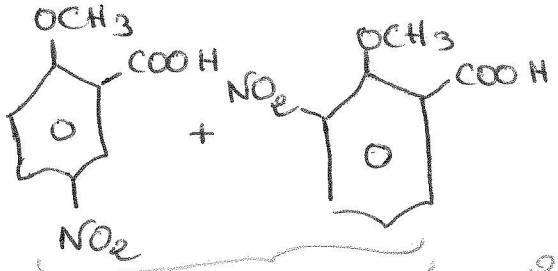


on suppose que A c'est le para *

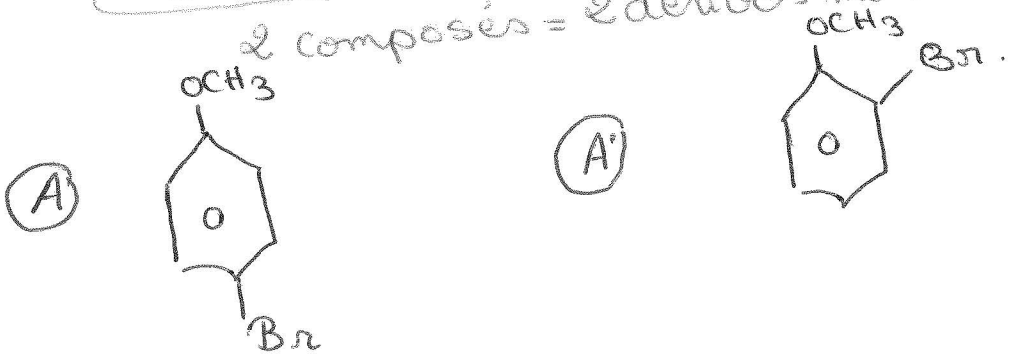






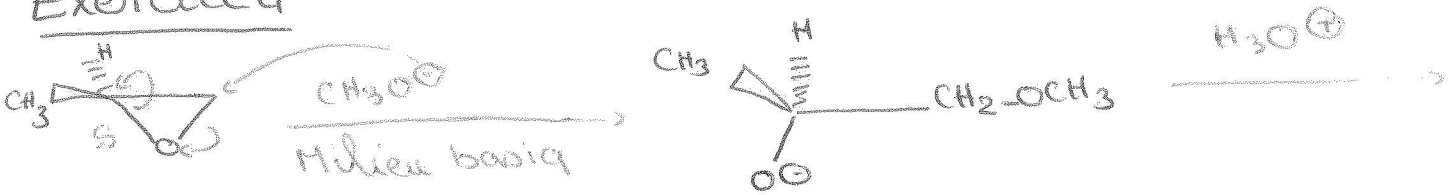


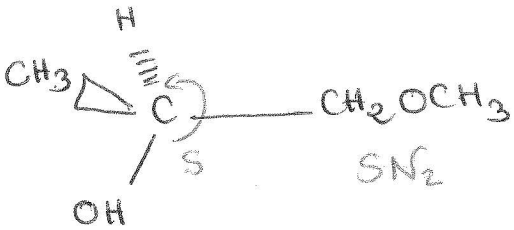
2 composés = 2 dérivés mononitrés.



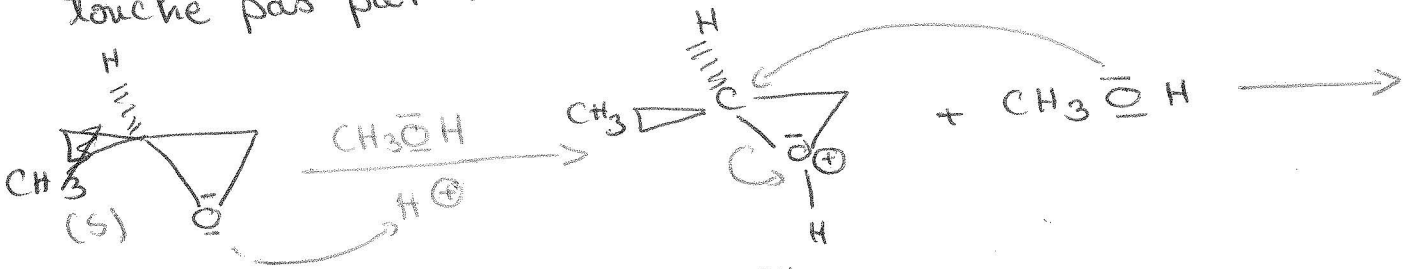
نادي الصحة
المكتب المسير
لكلية العلوم

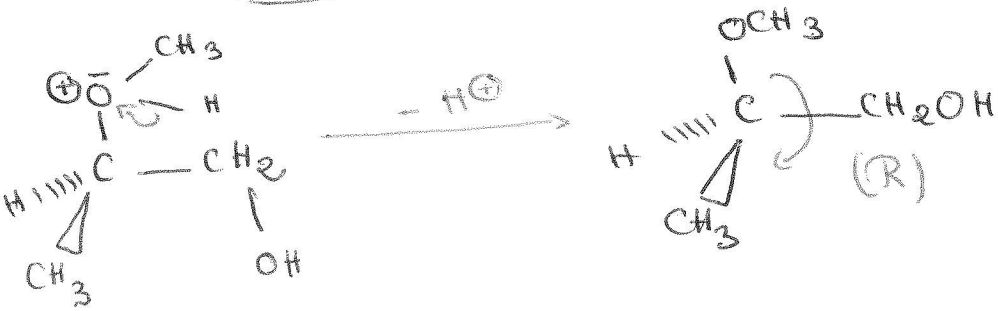
Exercice 4



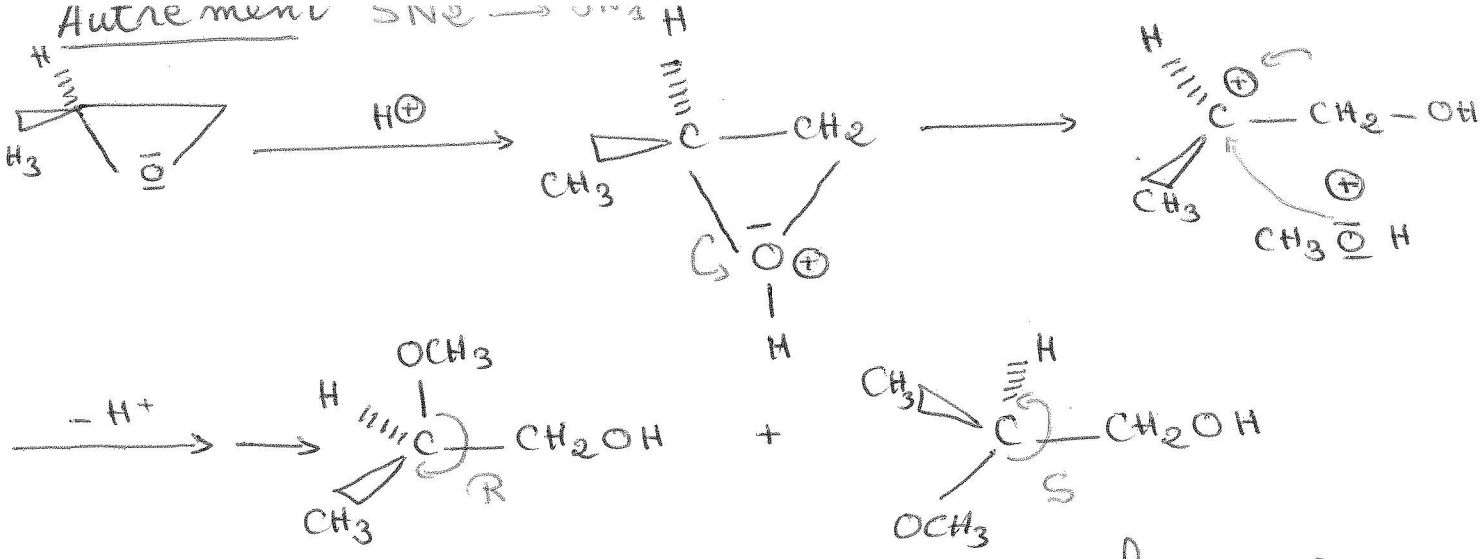


On Garde la même Configuration (S) car le carbonne ne touche pas par la substitution.





Autrement SN2 → SN1



C'est un SN2 de caractère SN1 : cas particulier pour les époxydes.

Exercice 5

⊛ Acide propanoïque :

$$\underset{2C}{CH_2=CH_2} \longrightarrow \underset{3C}{CH_3CH_2C(=O)OH}$$

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2Br \xrightarrow[\text{éther}]{Mg} CH_3CH_2MgBr$$

$$\xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ CO_2} CH_3-CH_2-C(=O)OH$$

Autrement :

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow[2)\ Mg]{1)\ HBr} CH_3CH_2MgBr$$

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow[2)\ Zn/H^+]{1)\ O_3} 2\ H-C(=O)H$$

$$\overset{\delta-}{CH_3CH_2}\overset{\delta+}{MgBr} + H-C(=O)H \longrightarrow CH_3CH_2-CH_2-O^{\ominus}\ \overset{\oplus}{Mg}Br \xrightarrow{H_3O^+}$$

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{KMnO_4\ \text{concentré}} CH_3CH_2-C(=O)OH$$

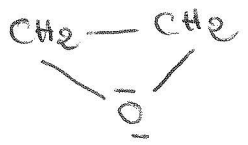
نادي التحدي
المكتبة المركزية
كلية العلوم

⊛ Butan-1-ol :

$$\underset{2C}{CH_2=CH_2} \longrightarrow \underset{4C}{CH_3CH_2CH_2CH_2OH}$$

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2Br \xrightarrow{Mg} CH_3\overset{\delta-}{C}H_2\overset{\delta+}{Mg}Br$$

$$\frac{1}{2}O_2 + CH_2=CH_2 \xrightarrow{Ag}$$



$$\cdot\ CH_3CH_2MgBr + \text{[epoxyde]} \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2-O^{\ominus}$$

$$\xrightarrow{H_3O^{\oplus}} CH_3CH_2CH_2CH_2OH.$$

<u>Autrement</u>

$$⊛\ CH_2=CH_2 \xrightarrow{Br_2} Br-CH_2-CH_2-Br \xrightarrow{NaOH} HC\equiv CH$$

$$\xrightarrow{NaNH_2} HC\equiv C^{\ominus}Na^{\oplus}$$

$$⊛\ CH_2=CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3-\overset{\delta+}{C}H_2-\overset{\delta-}{Br}$$

$$⊛\ HC\equiv C^{\ominus}Na^{\oplus} + CH_3CH_2Br \longrightarrow HC\equiv C-CH_2-CH_3 \xrightarrow[\text{Pd désac}]{H_2}$$

$$H_2C=CH-CH_2-CH_3 \xrightarrow[\text{② } H_2O_2/OH^{\ominus}]{\text{① } BH_3} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$$

⊛ pentan-3-one.

$$\underset{2C}{CH_2=CH_2} \longrightarrow CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{5C}{CH_2}-CH_3$$

نادي التحدي
المكتبة العلمية
كلية العلوم

⊛ $CH_2=CH_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2OH$

(dans la première cas, on l'a démontrer)

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[300°]{Cu} CH_3CH_2C\overset{O}{\diagup\!\!\!=}H$$

$$⊛\ CH_2=CH_2 \xrightarrow[\text{2) } Mg]{\text{1) } HBr} CH_3CH_2MgBr$$

$$⊛\ CH_3CH_2C\overset{O}{\diagup\!\!\!=}H + CH_3CH_2MgBr \longrightarrow CH_3CH_2\underset{\underset{O^{\ominus}Mg^{\oplus}Br}{|}}{CH}-CH_2CH_2$$

$$\xrightarrow{H_3O^+} CH_3CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{Concentr}]{KMnO_4} CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2CH_3$$

Autrement

$$(*)\ CH_2=CH_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[\Delta]{H^+} CH_3CH=CH_2$$

$$\xrightarrow{Br_2} CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH_2Br \xrightarrow{NaOH} CH_3C\equiv CH \xrightarrow{NaNH_2}$$

$$CH_3C\equiv C^{\ominus}Na^{\oplus}$$

$$(*)\ CH_2=CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3-\overset{\delta+}{C}H_2\overset{\delta-}{Br}$$

$$(*)\ CH_3C\equiv C^{\ominus}Na^{\oplus} + CH_3CH_2Br \longrightarrow CH_3C\equiv C-CH_2CH_3 + NaBr.$$

$$\xrightarrow[Hg^{++}]{H_2O} CH_3-\underset{\underset{H}{|}}{C}=\underset{\underset{OH}{|}}{C}-CH_2CH_3 \rightleftharpoons CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2CH_3$$

نادي الرحمة
المكتبة المركزية
كلية العلوم

Epreuve de chimie organique
Normale 2013 / 2014

Probleme I

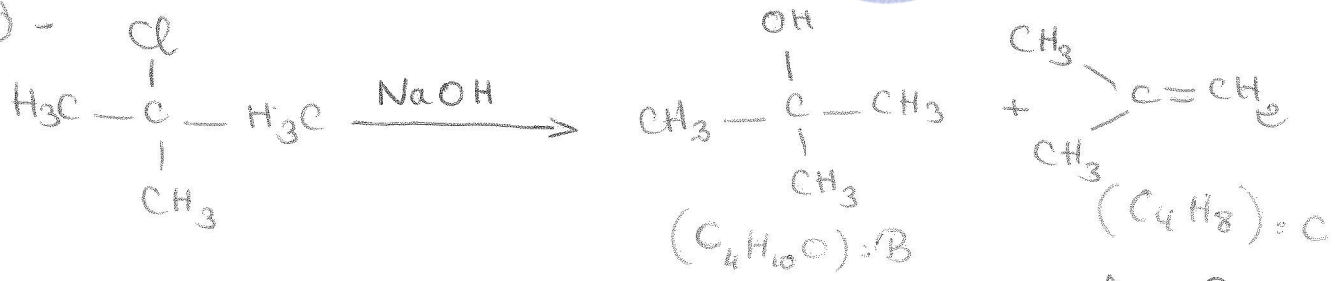
2-chloro-2-méthyl propane A est traité par une solution de NaOH données deux composée B, C . $C_4H_{10}O$, C_4H_8

1) - Reaction de B, C
2) - type de mécanisme de formation de B
   - détailler le mécanisme de B
3) - type de mécanisme formation C.
   - Détailler le mécanisme de C.

نادي الأستاذ
المكتبة المركزية
كلية العلوم

Solution

① -



② - B obtenue par réaction de substitution nucléophile SN_1
Car halogenure est tertiaire
⇒ formation d'un carbocation $C^{\oplus}$ Tertiaire plus stable

$$v = k\,[\text{Substrat}]$$

③ - C obtenue par réaction de élimination E_1.

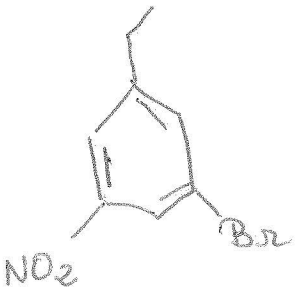
Problème 2

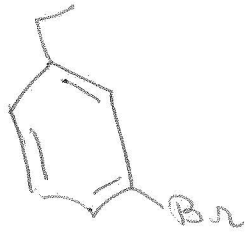
benzène A avec chlorure d'éthanoyle en présence d'un cat $AlCl_3$, on obtient B, réduction du B par $LiAlH_4$ permet d'obtenir C qui par deshydratation donne D

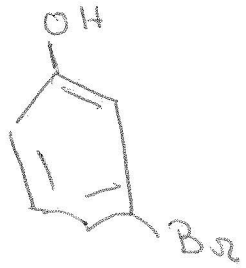
1) - donner A, B, C, D

2) - mécanisme de formation de B en indique l'étape déterminante.

3) - A partir du benzène comme produit de départ proposer une méthode de synthèse des produits



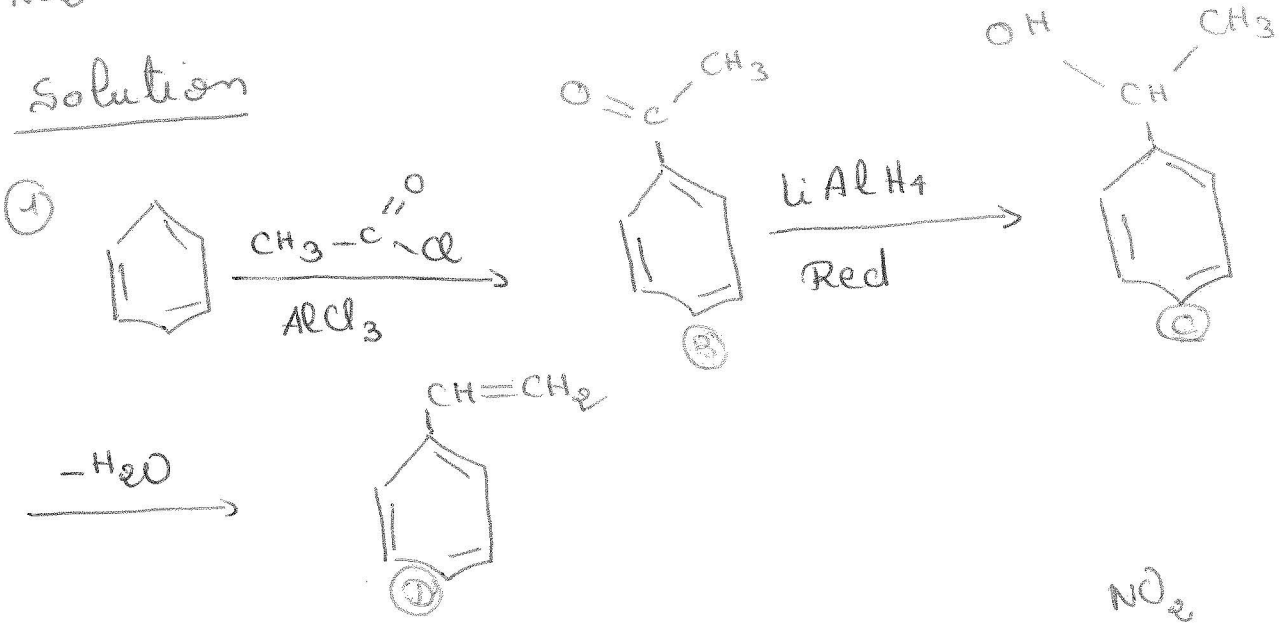




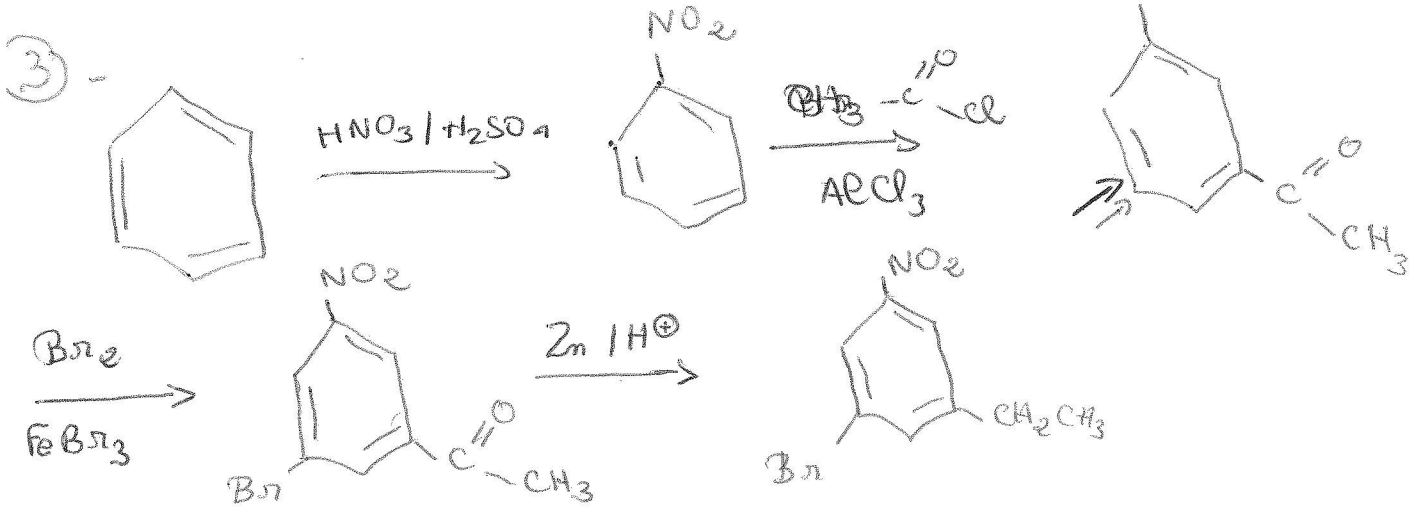
نادي الشرق للمكتب العربي لكلية العلوم

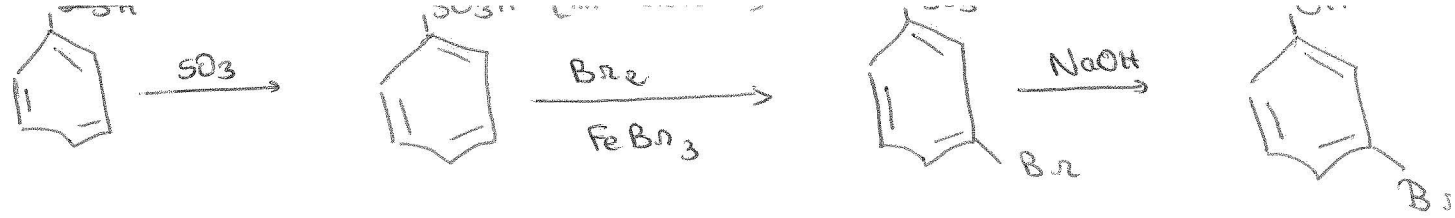
Solution

1)



3) -

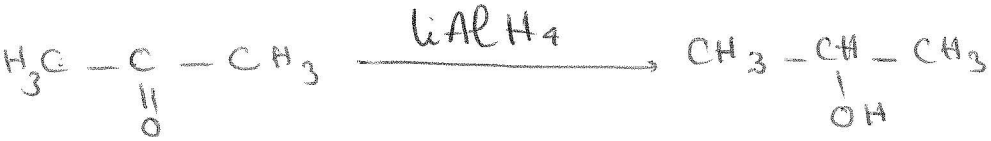




Problem III

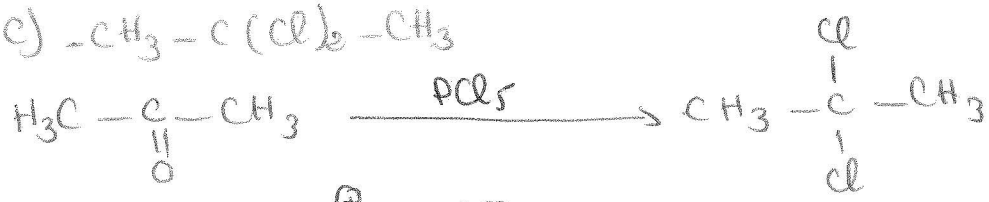
à partir de propan-2-one

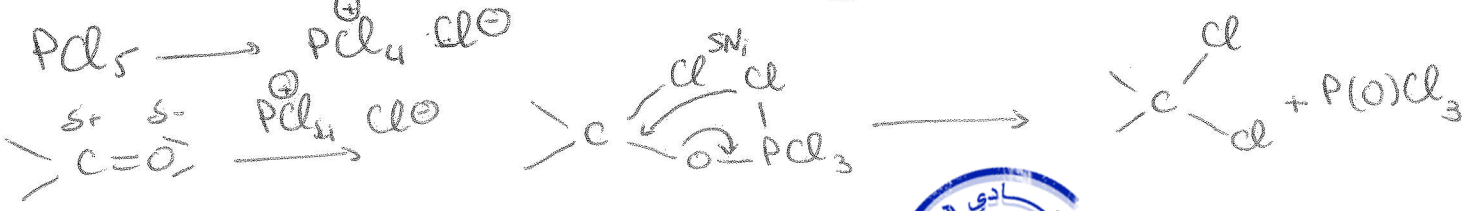
a) $-(CH_3)_2-CH-OH$



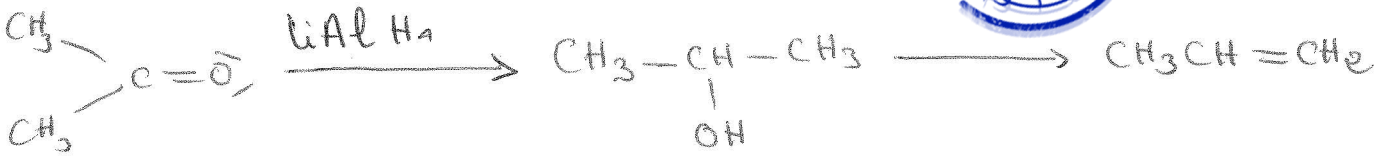
b) $-CH_3-CH_2-CH_3$

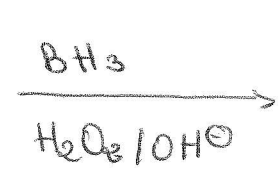
c) $-CH_3-C(Cl)_2-CH_3$





d) $-CH_3-CH_2-CH_2-OH$





$CH_3-CH_2-CH_2-OH$.

Section Rattrapage 2013 / 2014

Probleme 1

(2S)- 2- brombutane traité par NaOH donne alcool,

on remarque [NaOH] n' influence pas sur la vitesse.

1- type de la réaction : SN_1.

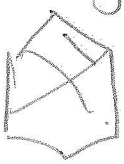
la [NaOH] n' influe pas sur la vitesse

$$v = k\,[\text{Substrat}]$$

Réaction monomoléculaire.

Probleme 2

Synthèse (ibuprofène) anti-inflammatoire.



propène $\xrightarrow{HBr}$

نادي الرحمان
المكتب المسير
كلية العلوم