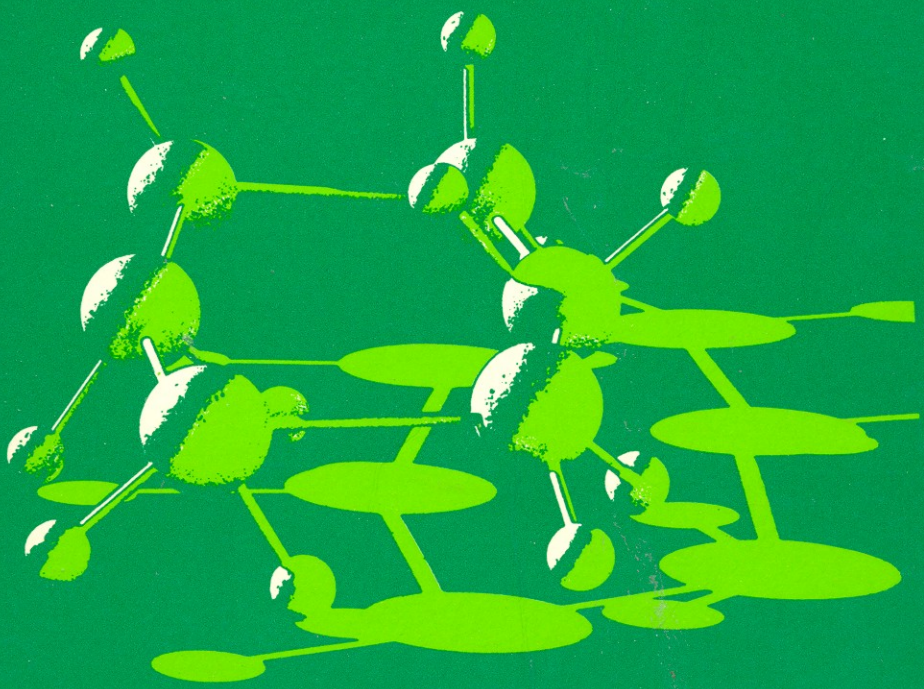
P. Arnaud

Exercices de chimie organique



gauthier-villars

EXERCICES DE

CHIMIE ORGANIQUE

Paul ARNAUD

PROFESSEUR À L'UNIVERSITÉ
SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE
DE GRENOBLE

EXERCICES DE CHIMIE ORGANIQUE

2e édition

gauthier-villars

Paul ARNAUD

PROFESSEUR À L'UNIVERSITÉ
SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE
DE GRENOBLE

EXERCICES DE CHIMIE ORGANIQUE

2e édition

gauthier-villars

Du même auteur :

COURS DE CHIMIE ORGANIQUE

14e édition

ISBN 2-04-010095-4

Le commencement de toutes les sciences c'est l'étonnement de ce que les choses sont ce qu'elles sont.

Aristote

Le plus simple écolier sait maintenant des vérités pour lesquelles Archimède eût sacrifié sa vie.

Eugène Manuel

Avertissement

Puisque vous avez ce livre entre les mains, il est permis de supposer que vous avez envie — ou besoin... — d'apprendre les bases de la chimie organique, et que de son utilisation vous attendez une aide.

Encore faut-il, cependant, s'entendre sur le sens que vous donnez à « apprendre », c'est-à-dire sur l'*objectif* que vous escomptez atteindre; ce pourrait être, du reste, une bonne occasion de vous interroger à ce propos et de clarifier ce point fondamental.

De quoi voulez-vous *devenir capable*? Savez-vous exactement ce que vous voulez (dans le cas d'un objectif librement déterminé par vous-même) ou ce que l'on veut pour vous (dans le cas, par exemple, de la préparation à un examen)?

Par choix personnel ou par nécessité, vous pouvez désirer *savoir* de la chimie organique et vous forger une érudition plus ou moins vaste en ce domaine. C'est alors surtout affaire de mémoire et ce livre vous entraînera souvent sur des voies qui vous paraîtront vous égarer et compliquer inutilement les choses; d'autre part, vous le trouverez sans doute par trop incomplet. Le meilleur exercice en ce cas est de vous faire interroger, après avoir appris le contenu d'un livre ou d'un cours, pour vérifier si le résultat est atteint.

Vous pouvez également désirer développer en vous la capacité de raisonner pour *comprendre* la chimie organique, et d'*appliquer* vos connaissances pour imaginer des solutions à des problèmes pratiques.

En ce cas, c'est bien pour vous que ce livre est fait. Certes il réserve une place au savoir, dont il serait absurde de nier la nécessité (certains exercices ne visent à rien d'autre que contrôler et fixer des connaissances),

mais il n'en fait pas sa justification. Chaque fois que l'occasion s'en présente, priorité est donnée à la réflexion, à l'acquisition de modes de pensée, à une compréhension de la chimie organique aussi approfondie et complète que l'autorise le niveau choisi.

L'utilisation de ce recueil ne vous dispensera pas — bien au contraire — de fournir un important travail personnel, au demeurant indispensable et irremplaçable, mais elle vous aidera (du moins je l'espère) à rendre ce travail efficace parce que réfléchi et méthodique.

*
* *

Voici maintenant quelques indications pratiques et quelques conseils, utiles avant de vous lancer à l'aventure dans les pages qui suivent.

- Chaque chapitre débute par l'énumération des *connaissances que vous êtes supposé(e) posséder* : rien n'est plus décevant, en effet, que de s'apercevoir, après avoir cherché vainement la solution d'un exercice, qu'il porte sur un point étranger au programme étudié par ailleurs. Il y a là un écueil que risquent toujours de présenter les ouvrages d'exercices indépendants de la source première d'informations utilisée (cours oral, livres).

Si vous constatez que vous êtes informé(e) sur l'ensemble des sujets indiqués, vous aurez la certitude que la résolution de tous les exercices proposés est à votre portée. Cela vous évitera la tentation de vous reporter prématurément à la réponse, sous le « prétexte » de vérifier que l'exercice ne porte pas sur une question non étudiée par vous.

- L'*énoncé des objectifs* que les exercices proposés devraient vous aider à atteindre, formulés le plus souvent comme des capacités à acquérir, a pour but de créer à ce propos une situation claire : ainsi vous saurez si ces objectifs concordent avec ceux que vous vous êtes fixés ou qui résultent des conditions auxquelles vous devez satisfaire.

- Chaque chapitre comporte ensuite *deux séries d'exercices**. La première a pour objet de vous aider à contrôler la possession effective des connaissances supposées être les vôtres, et de contribuer à fixer votre savoir.

La seconde vise à vous faire acquérir un savoir-faire et vous offre des occasions de mobiliser vos connaissances pour les appliquer à des problèmes pratiques.

- Les *réponses* sont souvent présentées de façon progressive et fragmentée dans la manière de l'enseignement programmé (« livre brouillé »). En conséquence, ce livre ne peut pas être lu d'affilée, et il est indispensable de suivre les itinéraires indiqués.

*** Les pages correspondantes sont marquées d'un rectangle noir en marge.**

Cette démarche, qui pourra au début vous paraître déroutante, vous permettra de lever les « blocages » que vous rencontreriez, mais sans pour autant enlever tout intérêt au reste du problème, ni rendre inutile votre réflexion sur des points que vous vous révélerez capable de résoudre par vous-même, après avoir été aidé(e) au départ. Vous vous trouverez ainsi guidé(e), un peu comme par un enseignant placé à vos côtés qui, sans se substituer à vous, ne vous laisserait cependant pas « sécher » trop longtemps et, selon les cas, vous « mettrait sur la voie » ou vous confirmerait l'exactitude des étapes de votre raisonnement.

• *Pratiquement :* Si, après un temps de réflexion raisonnable, et après avoir cherché de l'aide dans les sources de documentation dont vous disposez, vous vous trouvez vraiment arrêté(e), reportez-vous à la réponse; mais interrompez votre lecture aussitôt que vous aurez reçu une information ou une explication à laquelle vous n'aviez pas pensé, et reprenez votre recherche personnelle dans la nouvelle direction ainsi suggérée.

Arrêtez-vous de même si, vérifiant la solution d'un exercice que vous pensez avoir résolu, vous recevez un démenti sur un point de votre raisonnement; remis(e) dans le droit chemin, essayez de corriger vous-même vos conclusions.

Des « STOP » sont placés en des points où il est particulièrement indiqué de pratiquer de tels arrêts. Leur signification est transposée du code de la route : marquez sur place l'arrêt complet et ne repartez dans votre lecture que s'il ne vous « vient » plus d'idées personnelles sur le sujet (question résolue ou, au contraire, absence totale de solution en vue).

Enfin, pour certaines questions — dites « *à choix multiple* » — il vous est proposé plusieurs réponses parmi lesquelles une seule est exacte. Faites effectivement votre choix personnel avant de passer à la vérification et ne lisez pas prématurément toutes les réponses.

Toutefois, même si vous avez trouvé d'emblée la bonne réponse (peut-être un peu par hasard...), vous pouvez avoir intérêt à lire *ensuite* les commentaires faits à propos des autres.

En résumé, entrez dans le jeu, jouez-le honnêtement et « faites-vous travailler » sans ménager ni votre temps ni vos efforts; vous savez bien que c'est toujours vous qui en serez le bénéficiaire.

*
* *

Quelles que soient les intentions que traduit ce livre d'aller au-devant de vous, ce n'est cependant qu'un livre; il est donc muet et ne pourra répondre à toutes *vos* questions.

Si vous éprouvez des difficultés, si vous avez des curiosités auxquelles il n'est pas apporté de réponses, les enseignants avec lesquels vous êtes en relation seront évidemment les interlocuteurs les plus désignés pour vous conseiller et vous aider.

Cependant si vous n'avez pas ce recours, il vous reste celui de me faire part de ces difficultés *. Un auteur, soyez-en assuré(e), ne peut que souhaiter établir un jour un contact — fût-il épistolaire — avec « le lecteur », ce personnage multiple et insaisissable dont il a essayé d'imaginer les réactions et que, le plus souvent, il ne connaîtra jamais.

P. A.
Novembre 1973

N.B. Si vous utilisez conjointement avec ce livre le « Cours de Chimie organique », il est à conseiller de ne faire qu'en second lieu les exercices qui y sont proposés en fin de chapitre. Les réponses sont en effet très succinctes et il est préférable d'acquérir d'abord ici les modes de raisonnement nécessaires.

Paul ARNAUD enseigne la chimie à l'université de Grenoble. Il y dirige d'autre part le Laboratoire de Pédagogie Universitaire et de Didactique de la Chimie.

* Bâtiment de chimie. Université scientifique et médicale, BP n° 68, 38402 Saint-Martin-d'Heres-Cedex

Table des matières

CHAPITRE 1

Structure et stéréochimie*

Vous êtes supposé(e) connaître

- *L'existence de différents types d'enchaînement carboné (linéaire, ramifié, ouvert, cyclique), ainsi que celle de liaisons simples, doubles et triples.*
- *La définition d'un radical (et les noms des plus simples).*
- *La notion de fonction et de groupement fonctionnel, ainsi que les noms et les formules des plus courants parmi ces derniers.*
- *La disposition géométrique normale des liaisons autour du carbone dans ses divers états de liaison (simplement, doublement et triplement lié).*
- *La possibilité de rotations autour de certaines liaisons et l'existence de conformations diverses pour une molécule, dont certaines privilégiées.*
- *La géométrie des premiers termes de la série cyclique, jusqu'au cyclohexane inclus.*
- *La définition et la propriété d'additivité des rayons de covalence.*
- *La notion d'isomérie de constitution et de position.*
- *La notion de chiralité d'une molécule, son origine (au moins la plus courante : absence de plan de symétrie) et ses conséquences (activité optique, existence d'énantiomères).*
- *La relation de diastéréoisomérie, illustrée par deux cas : molécules, ouvertes ou cycliques, contenant deux carbones asymétriques; composés éthyléniques.*
- *Le principe de la représentation perspective des molécules, et celui de la représentation de Newman.*

---

*) Ce chapitre couvre la matière des chapitres 1, 2 et 3 du *Cours de Chimie organique.*

Vous devez devenir capable de

- *Ecrire correctement les formules développées planes des composés organiques.*
- *Reconnaître si deux formules développées planes présentées différemment correspondent ou non au même composé.*
- *Etablir la formule développée plane (ou les diverses formules possibles) d'un composé organique à partir de sa formule brute et d'informations diverses (fonctions présentes, activité optique, etc.).*
- *Dessiner correctement la géométrie de molécules simples contenant des atomes de carbone dans les différents états de liaison possibles.*
- *Reconnaître les conformations privilégiées d'une molécule.*
- *Reconnaître la présence ou l'absence d'un plan de symétrie dans une molécule.*
- *Distinguer les relations d'énantiomérie et de diastéréiosomérie.*
- *Dénombrer tous les isomères, plans ou stériques, d'un composé, et en préciser la nature.*
- *Prévoir l'absence ou la présence de l'activité optique, ainsi que la possibilité ou l'impossibilité d'un dédoublement en constituants actifs.*

Avez-vous bien lu les explications préliminaires contenues dans l'avertissement ?

1re SÉRIE

1.1 Deux des propositions suivantes sont inexactes. Lesquelles ?

En considérant la formule développée plane d'un composé organique, on peut déterminer :

A) *La composition centésimale de la molécule (proportion de chaque élément, exprimée en pourcentage).*

B) *La masse molaire.*

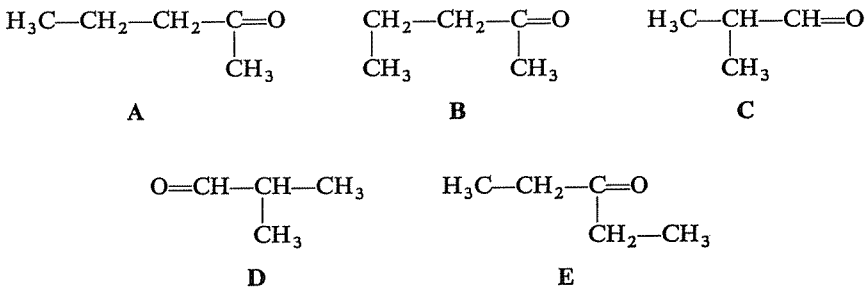
C) *La distance qui sépare dans l'espace le premier et le dernier carbone de la chaîne.*

D) *Le nombre d'atomes d'hydrogène portés par des carbones primaires.*

E) *La longueur totale de la molécule.*

⇨ 1.20

Deux de ces molécules forment une paire d'isomères de position. **1.2**



S'agit-il de :

A et **B**? ⇨ 1.29
C et **D**? ⇨ 1.38
B et **E**? ⇨ 1.18

Parmi les formules brutes ci-après, laquelle peut-elle être, a priori, celle d'un radical alkyle? **1.3**

A) C_5H_{10} B) $C_5H_{12}O$ C) C_5H_{11} D) C_5H_{13}

A ⇨ 1.30
B ⇨ 1.41
C ⇨ 1.23
D ⇨ 1.35

Parmi les propositions suivantes, une seule est exacte. Laquelle? **1.4**

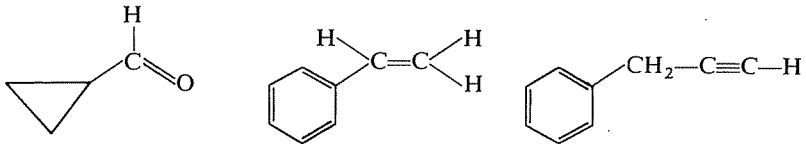
A) *Deux molécules appartenant à la même fonction ont la même formule brute.*

B) *Deux molécules présentant la même fonction appartiennent à une même série homologue.*

C) *Une molécule contenant trois atomes d'oxygène et une n'en contenant que deux peuvent cependant renfermer toutes deux une même fonction.*

A est la proposition exacte ⇨ 1.24
B est la proposition exacte ⇨ 1.19
C est la proposition exacte ⇨ 1.31

1.5 Parmi les molécules suivantes, laquelle peut-elle être plane, c'est-à-dire avoir toutes ses liaisons dans un même plan?



A **B** **C**

A ⇨ 1.22
B ⇨ 1.40
C ⇨ 1.47

1.6 Parmi les propositions suivantes, l'une d'elles est-elle inexacte?

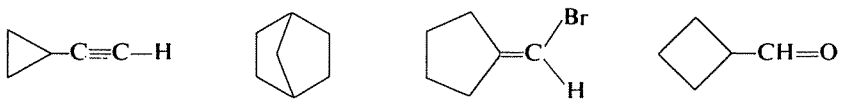
A) *Si, dans une molécule, on connaît toutes les longueurs des liaisons et les angles formés par les liaisons autour de chaque atome, la position dans l'espace de tous les atomes de cette molécule est entièrement déterminée.*

B) *En règle générale, l'énergie d'une molécule est d'autant plus basse que les atomes ou groupements non directement liés peuvent davantage s'éloigner les uns des autres; la molécule est dans sa forme la plus stable lorsque cet éloignement est maximal.*

C) *A la température ordinaire, la plupart des composés organiques existent sous forme d'un mélange de conformations diverses, et non sous la forme de la plus stable seulement.*

A est inexacte ⇨ 1.39
B est inexacte ⇨ 1.48
C est inexacte ⇨ 1.34
Aucune n'est inexacte ⇨ 1.69

1.7 A la température ordinaire, une seule de ces molécules peut présenter plusieurs conformations. Laquelle est-ce?



A **B** **C** **D**

A ⇨ 1.17
B ⇨ 1.33
C ⇨ 1.27
D ⇨ 1.44

1.8

Si, dans la question précédente, on supprimait la mention « à la température ordinaire », et laissait ainsi supposer que la température peut s'élever :

A) *Il n'y aurait rien de changé.*

B) *Toutes les molécules pourraient présenter plusieurs conformations.*

C) *Aucune des quatre molécules ne pourrait plus avoir plusieurs conformations.*

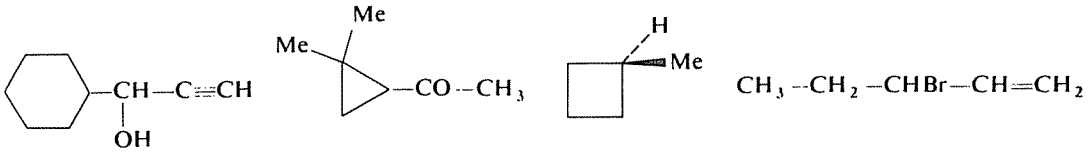
D) *Seule la situation de la molécule* C *serait changée.*

Une seule de ces affirmations est exacte. Laquelle ?

A est exacte ⇨ 1.21
B est exacte ⇨ 1.50
C est exacte ⇨ 1.32
D est exacte ⇨ 1.25

1.9

Les molécules suivantes sont-elles toutes chirales ?

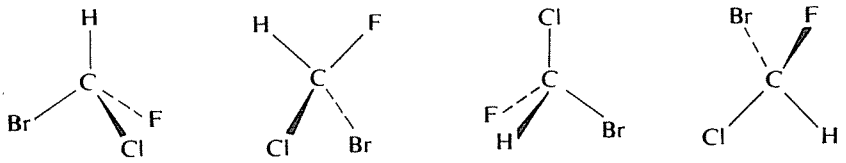


A B C D

Oui ⇨ 1.26
Non ⇨ 1.53

1.10

Deux de ces molécules forment un couple d'énantiomères. Lesquelles ?



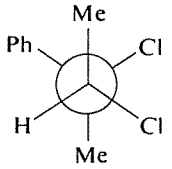
A B C D

A et C ⇨ 1.58
A et D ⇨ 1.37
A et B ⇨ 1.28

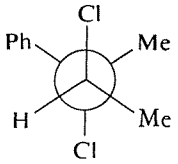
1.11

Les neuf molécules ci-dessous sont identiques trois par trois ; deux des groupes de molécules identiques sont énantiomères l'un de l'autre, le troisième est diastéréoisomère des deux premiers. Complétez le schéma en y portant la désignation de ces molécules.

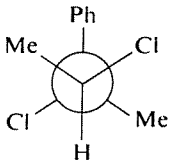
(Si vous n'êtes pas familiarisé(e) avec la représentation de Newman, faites d'abord l'exercice 1.16.)



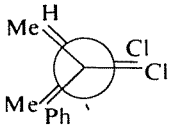
A



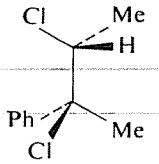
B



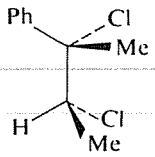
C



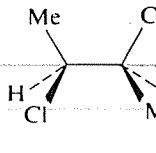
D



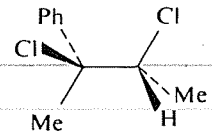
E



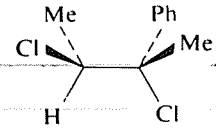
F



G



H



I

$$\left\{\begin{array}{c} \ldots \equiv \ldots \equiv \ldots \\ \uparrow \\ \text{énantiomères} \\ \downarrow \\ \ldots \equiv \ldots \equiv \ldots \end{array}\right\} \leftarrow \text{diastéréoisomères} \rightarrow \ldots \equiv \ldots \equiv \ldots$$

⇨ 1.42

1.12

Parmi les propositions suivantes, l'une d'elles est-elle inexacte ?

A) *Deux molécules énantiomères ne peuvent devenir entièrement superposables, quelle que soit la conformation qu'elles adoptent.*

B) *Les distances entre atomes et les angles entre liaisons sont exactement les mêmes dans chacun des deux énantiomères d'une molécule, sous la réserve qu'ils soient dans la même conformation.*

C) *Si une substance ne manifeste pas d'activité optique, on peut être absolument certain que la molécule correspondante n'est pas chirale.*

D) *Si une molécule n'admet pas de plan de symétrie, il en existe toujours une seconde forme, énantiomère de la première.*

A est inexacte ⇨ 1.54
B est inexacte ⇨ 1.63
C est inexacte ⇨ 1.60
D est inexacte ⇨ 1.52
Aucune n'est inexacte ⇨ 1.69

Une seule de ces affirmations est exacte. Laquelle? **1.13**

A) *Il n'est pas possible, à partir d'une formule plane, de déterminer si une molécule est chirale.*

B) *Une molécule entièrement rigide est toujours chirale.*

C) *Une molécule plane (c'est-à-dire une molécule dont toutes les liaisons sont dans un même plan) ne peut jamais être chirale.*

A est exacte ⇨ 1.68
B est exacte ⇨ 1.59
C est exacte ⇨ 1.67

Les propositions suivantes sont-elles vraies ou fausses? **1.14**

A) *Les stéréoisomères d'un composé vont toujours par paires, et sont donc toujours, au total, en nombre pair.* ⇨ 1.45

B) *Dans une molécule contenant deux carbones asymétriques, une rotation convenable de l'un d'eux par rapport à l'autre peut transformer une paire de diastéréoisomères en une paire d'énantiomères.* ⇨ 1.57

C) *Deux stéréoisomères peuvent n'être ni énantiomères, ni diastéréoisomères.* ⇨ 1.66

D) *Une molécule dont la formule développée plane présente une symétrie peut être optiquement active.* ⇨ 1.56

E) *Les distances entre atomes et les angles des liaisons sont identiques dans deux molécules diastéréoisomères.* ⇨ 1.65

F) *On pourrait illustrer les notions d'énantiomérie et de diastéréoisomérie sans jamais faire intervenir de composés contenant un ou plusieurs carbones asymétriques.* ⇨ 1.55

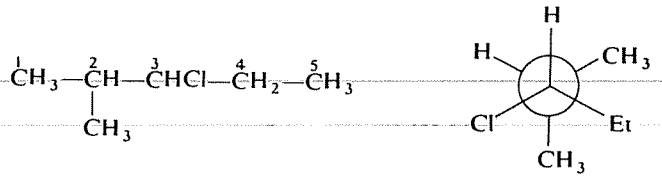
1.15 Les propositions suivantes sont-elles exactes ?

A) *Une molécule peut contenir deux carbones asymétriques et cependant être inactive sur la lumière polarisée.* ⇨ 1.46

B) *Une substance ne peut pas être optiquement inactive si les molécules qui la constituent, considérées individuellement, sont actives parce que chirales.* ⇨ 1.61

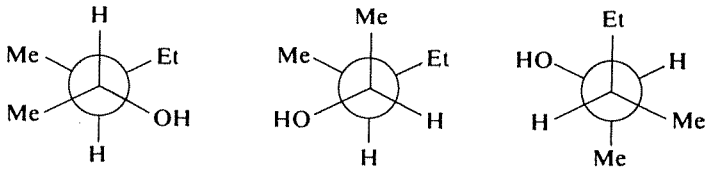
C) *Il y a deux sortes de substances inactives : dédoublables (sous-entendu « en deux énantiomères ») et non dédoublables.* ⇨ 1.43

1.16 Par rapport à laquelle de ses liaisons la molécule suivante a-t-elle été représentée selon la convention de Newman ?



⇨ 1.51

Les trois représentations de Newman ci-dessous sont-elles celles d'une même molécule ou non ?

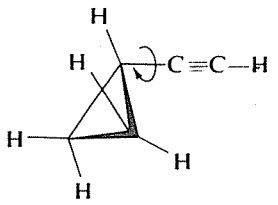


⇨ 1.64

RÉPONSES

1.17 **1.7** Vous avez cherché où pouvaient exister des possibilités de rotation et, en choisissant cette molécule, vous avez sans doute pensé à une rotation possible autour de la liaison qui unit le cycle au groupe C≡C—H (car vous avez bien vu que les carbones constituant le cycle sont « immobilisés » dans cette structure ?).

En fait, le groupe —C≡C—H est linéaire, et s'il tourne autour de son axe les conformations résultantes sont indiscernables.



1.18 **1.2**

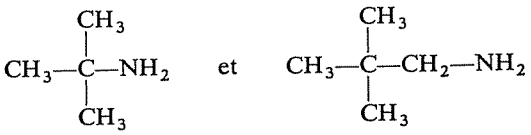
C'est exact. Ces deux molécules présentent, en effet, le même enchaînement (chaîne linéaire de cinq carbones), la même fonction (cétone), mais celle-ci se trouve en deux positions différentes (dans A sur le deuxième carbone et dans E sur le troisième).

Vous avez dû observer, d'autre part, que A et B sont identiques (puisque les formules planes, purement schématiques, n'ont aucun rapport avec la géométrie réelle des molécules), de sorte que A et E sont aussi les formules de deux isomères de position.

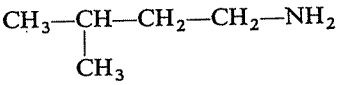
1.19 **1.4**

Vous faites une confusion. L'homologie est une notion plus restrictive que celle de fonction puisque entre les termes d'une série homologue il doit y avoir non seulement identité de fonction mais aussi analogie dans la forme générale de la chaîne. L'affirmation n'est donc pas générale.

Ainsi les deux amines primaires



appartiennent à une même série homologue, alors que



qui est également une amine primaire n'y appartient pas; son enchaînement carboné ne présente pas le groupement tertiobutyle par lequel débute celui des deux autres.

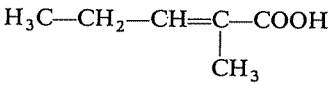
1.20
1.1

L'objet de cette question est de vous rappeler qu'une formule développée plane ne montre que la nature des enchaînements et l'ordre dans lequel les atomes sont liés les uns aux autres, et qu'elle n'a aucune signification géométrique.

Si ce rappel vous a été utile, il est encore temps de réfléchir avant de lire la suite.

Les propositions C et E, qui concernent des caractéristiques géométriques, sont donc inexactes.

Ainsi la formule



permet de calculer la masse molaire de cet acide (114), et sa composition centésimale (% C : 63,15; % H : 8,77; % O : 28,07; vérifiez par vous-même); elle permet encore de dénombrer six hydrogènes portés par des carbones primaires (les deux groupes méthyles —CH_3).

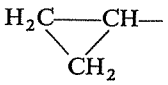
Par contre, il n'est pas possible, sans indications sur la forme réelle de cette molécule, de déterminer la distance entre deux atomes particuliers (sauf s'ils sont directement liés et si l'on connaît leur rayon de covalence), ni la longueur totale de la molécule.

1.21
1.8

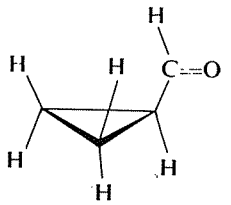
C'est inexact. Réfléchissez à nouveau et choisissez une autre réponse.

1.22
1.5

Attention! Vous oubliez apparemment que le triangle (évidemment plan) est une représentation simplifiée pour



et que les atomes d'hydrogène du cyclopropane sont situés de part et d'autre du plan du cycle :



1.23
1.3

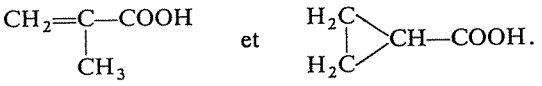
Exact. Mais avez-vous choisi cette réponse pour de bonnes raisons?

Un radical alkyle, dérivant d'un hydrocarbure par enlèvement d'un hydrogène, ne peut contenir d'oxygène et doit comporter un nombre impair d'hydrogènes. Seules les formules C et D remplissent ces conditions, mais D est une formule impossible car cinq carbones ne peuvent, quel que soit leur enchaînement, porter ensemble plus de douze hydrogènes (essayez...).

1.24
1.4

Non, cette affirmation, formulée de cette façon, est erronée.

Il peut arriver que deux molécules portant la même fonction soient isomères et possèdent donc la même formule brute, c'est le cas, par exemple, des deux acides

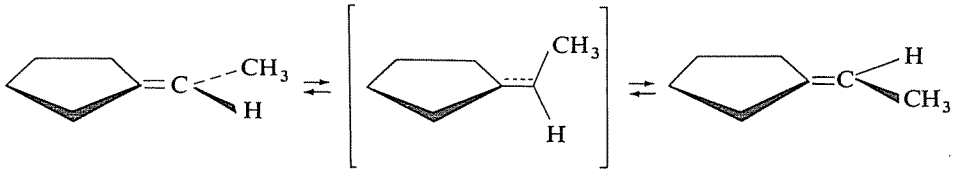


Mais l'identité de fonction n'exige que l'identité du groupe fonctionnel; ainsi l'ensemble des acides carboxyliques peut être représenté par la formule générale R—COOH, où R peut correspondre à des structures très variées, et toutes ces molécules n'ont évidemment pas la même formule brute.

1.25
1.8

STOP. Oui. Mais il faut être sûr que vous avez une explication précise pour votre réponse. Si tel n'est pas le cas, réfléchissez encore avant de lire la suite.

A température élevée, les isomères géométriques d'une molécule éthylénique peuvent se convertir l'un en l'autre, la molécule pouvant avoir suffisamment d'énergie pour franchir la « barrière d'énergie » qui sépare les deux formes. Cette conversion s'accomplit par une rotation de l'un des carbones éthyléniques par rapport à l'autre, en passant par une suite de conformations intermédiaires dans lesquelles la double liaison est affaiblie. Il s'établit ainsi un véritable équilibre entre les deux stéréoisomères :



Puisque vous êtes sur la bonne voie, demandez-vous également ce qui arriverait si la température, au contraire, s'abaissait. ⇨ 1.36

1.26
1.9

Vous faites erreur, car l'une de ces molécules n'est pas chirale.

La réponse correcte nécessite la capacité d'imaginer la géométrie réelle de ces molécules et une notion exacte de ce qu'est la chiralité.

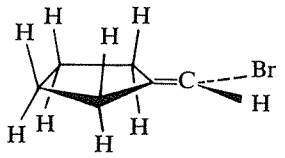
Rappelez-vous que la chiralité exige l'absence d'un plan de symétrie et que cette condition se trouve toujours réalisée, entre autres, lorsque la molécule contient un carbone asymétrique (carbone portant quatre substituants, atomes ou groupes d'atomes, tous différents). Il vous faut donc soit rechercher la présence d'un tel carbone asymétrique, soit prendre en considération directement la géométrie réelle de ces molécules afin d'y rechercher un éventuel plan de symétrie. N'oubliez pas de prendre en compte les atomes d'hydrogène qui sont « sous-entendus » sur les sommets des cycles.

1.27
1.7

Votre choix n'est pas le bon. L'existence de plusieurs conformations est liée à la possibilité, pour une partie d'une molécule, de tourner par rapport à l'autre autour de la liaison qui les unit.

Dans le cas présent, la rotation de deux carbones l'un par rapport à l'autre autour de l'une des liaisons du cycle est impossible. D'autre part la structure même de la double liaison a pour conséquence le blocage l'un par rapport à l'autre de deux carbones doublement liés (c'est l'origine de l'isomérie « cis-trans » éthylénique).

La molécule en question est donc entièrement rigide, avec toutes ses liaisons carbone-carbone dans un même plan.



Il faut revoir votre choix.

1.28
1.10

Ces deux molécules correspondent en fait à la même configuration et sont superposables.

Si vous avez quelque difficulté à vous en convaincre, voyez les conseils donnés au paragraphe 1.58.

1.29
1.2

Vous vous êtes laissé(e) prendre aux apparences d'une écriture qui n'a aucun rapport avec la géométrie réelle des molécules. Ces deux formules correspondent au même enchaînement, que l'on qualifie dans les deux cas de « linéaire », chaque carbone étant lié au maximum à deux autres; elles portent en outre la même fonction, occupant la même position et sont donc entièrement identiques.

C_5H_{10} ne peut pas correspondre à un radical alkyle. **1.30**

N'avez-vous pas remarqué qu'un radical, dérivant d'un hydrocarbure par enlèvement d'un hydrogène, contient toujours un nombre impair d'hydrogènes ? **1.3**

Oui, et la meilleure preuve réside dans un exemple : **1.31**

$HOCH_2—CH_2—CH_2—COOH$ et $CH_3—CH_2—CH_2—COOH$ **1.4**

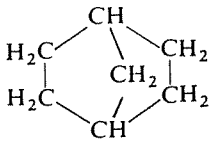
sont deux acides, mais l'un d'eux comporte en plus une fonction alcool primaire.

Puisque A, B et C n'admettaient déjà qu'une conformation a la température ordinaire, cela signifierait que la molécule D est devenue, elle aussi, rigide. **1.32**

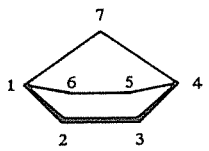
Cette supposition est inexacte, pour une raison très générale : une élévation de la température tend toujours à augmenter l'agitation moléculaire et à exciter tous les mouvements de vibration, de rotation et de translation des molécules. C'est au contraire en abaissant la température que toutes les molécules finiraient par s'immobiliser dans une conformation unique, la plus stable. **1.8**

Vous vous trompez, mais ce cas est un peu plus difficile que les autres, et nous allons l'examiner de plus près. **1.33**

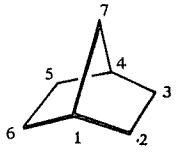
On peut voir dans cette molécule un cycle hexagonal (cyclohexane) dans lequel deux carbones diagonalement opposés sont reliés par un « pont », constitué par un groupe $—CH_2—$: **1.7**



Le cycle hexagonal peut prendre, entre autres, deux conformations principales, « chaise » et « bateau », mais il est clair que seule la forme « bateau » rapproche suffisamment deux carbones diagonalement opposés pour que le pont puisse exister (les liaisons ne sont pas extensibles et possèdent des longueurs pratiquement invariables). Donc cette molécule, représentée en perspective, a la géométrie suivante :



ou



et vous devez vous rendre compte que cette structure est entièrement rigide, aucun des carbones la constituant ne pouvant tourner par rapport à l'un de ses voisins.

1.34
1.6

Cette affirmation est, en fait, exacte et vous avez sans doute attribué une importance trop absolue au critère de stabilité.

Il est bien exact qu'un système mécanique, abandonné à lui-même et coupé de toute source d'énergie, tend à évoluer vers un état unique qui est le plus stable, dans lequel l'énergie du système est minimale. Une molécule, dans ces conditions, évoluerait rapidement vers sa conformation la plus stable, et y demeurerait.

Mais à la température ordinaire les molécules sont agitées et les chocs entre elles sont nombreux. Elles ne possèdent pas toutes la même énergie (on peut seulement définir une énergie moyenne à une température donnée) et échangent constamment de l'énergie entre elles à l'occasion de ces chocs (énergie de translation, de vibration, de rotation).

Comme les différences d'énergie (donc de stabilité) sont en général faibles entre les conformations d'une molécule, et qu'en outre la « barrière d'énergie » qui les sépare est faible également, les molécules peuvent donc trouver temporairement l'énergie nécessaire pour changer très souvent de conformation et, à un instant donné, coexistent effectivement des molécules dans des conformations différentes.

Par contre, si la température s'abaisse, l'énergie moyenne des molécules diminue, le franchissement des « barrières » devient de plus en plus difficile, et la conformation la plus table finit par être la seule possible.

1.35
1.3

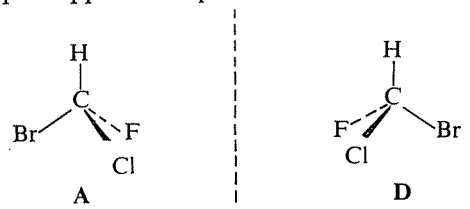
Vous avez sans doute choisi cette formule parce qu'elle présente un nombre impair d'hydrogènes, et sur ce point vous avez raison : un radical alkyle, dérivant d'un hydrocarbure par perte d'un hydrogène, en possède nécessairement un nombre impair.

Mais cette formule est impossible car cinq carbones, quel que soit leur arrangement, ne peuvent porter plus de douze hydrogènes (*essayez* de placer treize hydrogènes sur une chaîne quelconque de cinq carbones...).

1.36
1.25

La température s'abaissant, les molécules possèdent de moins en moins d'énergie et le franchissement des barrières d'énergie est de plus en plus difficile, donc rare. Au zéro absolu, il n'y a plus de rotations, la molécule s'immobilisant dans une conformation unique, la plus stable (énergie minimale).

C'est exact. En supposant que la molécule D soit « posée » sur les trois atomes F, Cl et Br, avec l'hydrogène vers le haut, et en l'orientant convenablement autour de la liaison C—H prise comme axe, on voit qu'elle est symétrique de A par rapport à un plan. **1.37** **1.10**



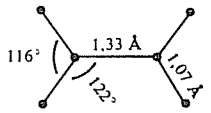
Vous faites erreur car ces deux molécules sont identiques, et il faut que vous parveniez à vous en convaincre. **1.38** **1.2**

De telles formules planes sont seulement des sortes de schémas indiquant dans quel ordre les atomes sont liés les uns aux autres.

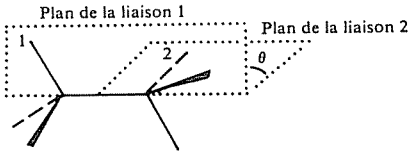
En l'occurence, cet ordre est le même dans les deux molécules C et D, et le fait que la formule soit écrite de droite à gauche ou de gauche à droite n'a aucune importance.

En effet, cette affirmation est inexacte ou du moins n'est pas aussi générale. **1.39** **1.6**

Dans le cas d'une molécule rigide et plane comme l'éthylène (au fait, pourquoi cette molécule est-elle rigide et plane? cf. 1.49), la connaissance des angles et des longueurs de liaisons permet effectivement de situer chaque atome :



Par contre, dans la plupart des molécules il existe des possibilités de rotation autour de certaines liaisons qui, sans modifier la longueur des liaisons ni leur orientation autour de chaque atome, permettent à la molécule de prendre diverses *conformations*. La distance entre atomes non directement liés varie d'une conformation à une autre et pour situer tous les atomes les uns par rapport aux autres il faudrait donc encore préciser la valeur des angles dièdres que forment les liaisons issues de deux atomes voisins.



Enfin il faut ajouter encore que les positions ainsi assignées à chaque atome dans l'espace ne sont que des positions moyennes, puisque les molé-

cules sont continuellement en état de vibration : les longueurs et les angles des liaisons varient dans le temps, d'une façon périodique et avec une certaine fréquence, autour de valeurs moyennes.

1.40
1.5

Vous avez raison : tous les carbones de cette molécule sont doublement liés avec l'un de leurs voisins, et se trouvent donc dans l'état d'hybridation trigonale sp^2. De ce fait, les trois voisins de chacun d'eux se trouvent dans le même plan que lui et l'ensemble peut ainsi être effectivement plan de proche en proche.

Puisque vous avez bien répondu, voici une seconde question, plus subtile : pourquoi la question est-elle formulée « laquelle *peut-elle* être plane ? » et non pas « laquelle *est-elle* plane ? » ⇨ 1.70

1.41
1.3

Par définition, un radical alkyle dérive d'un hydrocarbure saturé par perte d'un hydrogène; il ne peut donc contenir de l'oxygène.

Il faut choisir une autre réponse.

1.42
1.11

$$\left\{\begin{array}{c} A \equiv D \equiv G \\ \uparrow \\ \text{énantiomères} \\ \downarrow \\ B \equiv E \equiv H \end{array}\right\} \leftarrow \text{diastéréoisomères} \rightarrow C \equiv F \equiv I$$

Il n'est guère possible d'expliquer la réponse, sinon en rappelant que :

— deux énantiomères sont entièrement images l'un de l'autre et *les deux* carbones asymétriques ont donc des configurations différentes dans l'un et dans l'autre.

— deux diastéréoisomères ne sont pas images l'un de l'autre et ne diffèrent que par la configuration de *l'un* des carbones asymétriques seulement.

Pour le reste, il faut parvenir à « voir » les molécules dans l'espace, à partir des représentations habituelles. Si vous vous êtes trompé(e), recommencez patiemment à réfléchir et utilisez des modèles moléculaires, même de votre fabrication (cf. 1.58).

1.43
1.15

Cette affirmation est exacte et découle, du reste, des deux premières.

Un racémique, inactif, est dédoublable en ses deux composants actifs (les deux énantiomères), puisque les deux pouvoirs rotatoires inverses résident dans des molécules différentes.

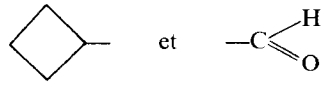
Par contre, une forme méso, inactive malgré l'existence de deux carbones asymétriques, ne peut être dédoublée en deux formes actives puisque les deux « sites actifs » appartiennent à une même molécule (compensation interne des pouvoirs rotatoires).

Enfin, il faut évidemment inclure encore dans la catégorie des composés inactifs indédoublables ceux qui n'ont aucune raison d'être actifs n'étant pas chiraux et ne contenant pas de carbones asymétriques (par exemple $CH_3—CH_2OH$).

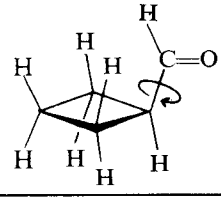
STOP

Exact. Mais pouvez-vous justifier votre réponse en indiquant avec précision la liaison autour de laquelle une rotation est possible ? **1.44** *1.7*

La molécule est formée de deux parties rigides :



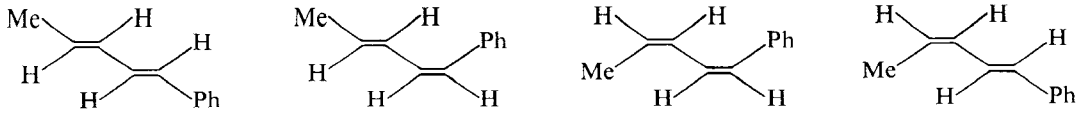
mais la liaison simple qui les unit autorise la rotation de l'une par rapport à l'autre et l'existence de conformations diverses.



Faux. **1.45** *1.14 A*

Le concept de stéréosiomérie est très général et englobe tous les cas d'isomérie associés à des différences purement géométriques entre molécules, qu'il s'agisse d'énantiomérie ou de diastéréosiomérie.

Les stéréoisomères ne peuvent pas toujours être associés par paires; c'est le cas, par exemple, pour les quatre isomères géométriques du composé Me—CH=CH—CH=CH—Ph :



Ils ne sont pas non plus toujours en nombre pair; pensez au cas des molécules à deux carbones asymétriques identiques possédant deux formes actives énantiomères et une forme méso inactive.

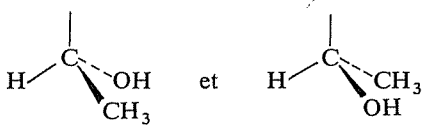
Par quel terme faudrait-il remplacer dans la question « les stéréoisomères », pour que l'affirmation devienne exacte ? ⇨ 1.71

1.46
1.15

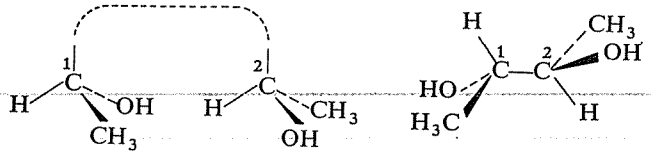
C'est vrai.

Supposez qu'une molécule contienne deux carbones asymétriques identiques (portant les mêmes substituants, atomes ou groupes d'atomes), mais dans deux configurations différentes. Les contributions de ces deux carbones au pouvoir rotatoire sont égales en valeur absolue mais de signe contraire, et la molécule est globalement inactive; c'est une forme « méso ».

Exemple : les deux groupes

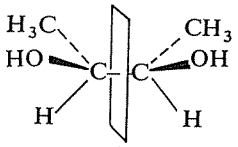


comportent les mêmes substituants autour du carbone asymétrique, mais avec des configurations différentes. Si on réunit ces deux carbones asymétriques pour constituer une molécule,



celle-ci sera inactive par compensation « interne ».

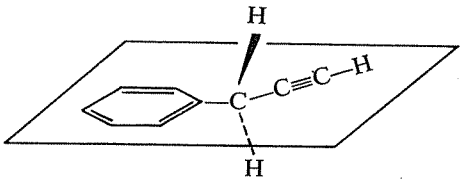
On peut observer du reste, en mettant cette molécule dans une conformation convenable (ce qui ne change rien aux configurations) qu'elle possède un plan de symétrie et n'est donc pas chirale



1.47
1.5

Le cycle benzénique est plan et le groupe —C≡C—H, qui est linéaire, peut aussi se situer tout entier dans un plan. Mais vous n'avez pas pris garde à la présence du groupe —CH_2—; celui-ci comporte un carbone « saturé », dont les quatre liaisons ont la disposition tétraédrique (hybridation tétragonale sp^3).

A cause de la présence de cet atome, l'ensemble de la molécule ne peut donc être plan.



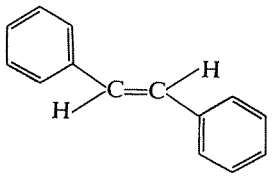
Non, c'est exact. **1.48** *1.6*

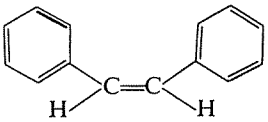
Lorsqu'il peut exister pour une molécule plusieurs formes différant par les distances entre atomes non directement liés, la forme la plus stable est toujours celle où ces distances sont les plus grandes, qui est aussi celle dont l'énergie est la plus faible.

Il existe en effet entre des atomes non directement liés une répulsion, d'autant plus forte qu'ils se rapprochent plus (répulsion des couches électroniques). Pour les rapprocher il faut donc dépenser une certaine énergie, qui se retrouve sous forme d'énergie potentielle dans la molécule; cette dernière a ensuite tendance à évoluer spontanément vers le retour à la position initiale (analogie : comprimer un ressort qui « emmagasine » de l'énergie potentielle).

L'exemple le plus simple est celui de l'éthane, plus stable dans sa conformation décalée que dans sa conformation éclipsée; pour passer de la première à la seconde il est nécessaire de vaincre, par un apport d'énergie, la répulsion entre les hydrogènes d'un groupe méthyle et ceux de l'autre.

Pour la même raison (bien qu'en ce cas l'interconversion ne soit pas possible à la température ordinaire) la première des molécules ci-dessous est plus stable que la seconde, dans laquelle l'interaction entre les deux groupes phényles est plus forte.





La double liaison éthylénique résulte de la superposition d'une liaison σ et d'une liaison π. Celle-ci consiste en un recouvrement latéral de deux orbitales p et comporte deux « lobes », de part et d'autre de l'axe de la liaison. **1.49** *1.39*

Cette structure électronique, et la nécessité du parallélisme des axes des orbitales p initiales, imposent la planéité et la rigidité de l'ensemble.

Non. Il est clair, par exemple, que dans la molécule B aucune rotation n'est possible sans rupture d'une des liaisons carbone-carbone. Si une telle rupture venait à se produire (chose possible à température suffisamment élevée), il s'en suivrait la transformation en divers autres produits, et la question ne se poserait plus. **1.50** *1.8*

Il en est de même pour le cycle de la molécule A.

1.51
1.16

Le carbone placé au premier plan porte un hydrogène, un chlore et un radical éthyle : ce ne peut être que le carbone 3 de la formule développée plane.

Le carbone du second plan (caché derrière le carbone 3) ne peut donc être que le deuxième ou le quatrième; il porte un hydrogène et deux groupes méthyles, et ce ne peut donc être que le carbone 2.

La molécule a donc été représentée dans l'axe de la liaison C2—C3, en regardant de C3 vers C2.

1.52
1.12

Cette proposition est exacte.

Si une forme n'admet pas de plan de symétrie, son image dans un miroir ne lui est pas superposable (c'est la définition même de l'absence de plan de symétrie); il existe donc toujours en ce cas deux objets non superposables énantiomères, symétriques l'un de l'autre par rapport à un plan.

1.53
1.9

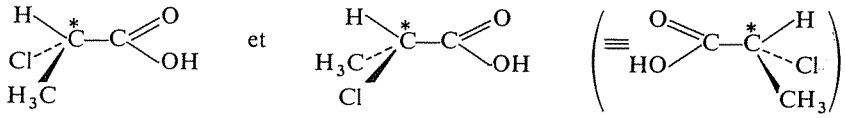
Vous avez raison : l'une de ces molécules n'est pas chirale.

Est-ce ce que vous avez conclu ? Si vous avez trouvé un nombre différent de molécules non chirales, reconsidérez la question avant de vous reporter à 1.62 où vous vérifierez si votre choix est exact.

1.54
1.12

Cette affirmation est exacte.

La différence qui existe entre deux énantiomères est une différence de *configuration*, qui ne peut se ramener à une simple question de *conformation*, c'est-à-dire de rotation autour de certaines liaisons. Ainsi,

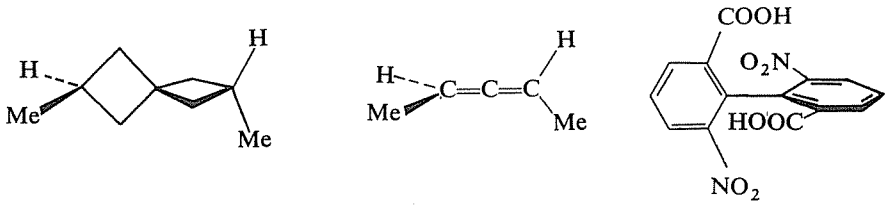


sont énantiomères et diffèrent par la configuration du carbone asymétrique (marqué d'un astérisque), sur lequel les substituants ne sont pas distribués de la même façon. Quelle que soit la rotation que l'on fasse subir au groupe —COOH autour de la liaison C—C, cette différence subsistera toujours.

Cette distinction n'est pas de pure forme et correspond à une réalité physique. Les différentes conformations d'une molécule ne peuvent généralement pas être isolées (donc ne constituent pas des « isomères ») car la barrière d'énergie qui les sépare est trop faible, et ces conformations se transforment sans cesse les unes en les autres. Par contre, la transformation d'une molécule en son énantiomère, sans être toujours impossible, nécessite une énergie importante (rupture d'une liaison ou passage par un intermédiaire plan de haute énergie) et ne se produit en général pas, du moins à la température ordinaire; c'est la raison pour laquelle il correspond effectivement deux isomères isolables aux deux configurations d'une molécule chirale.

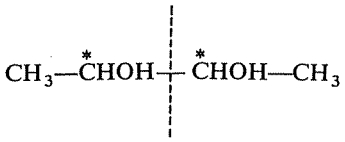
C'est parfaitement exact. **1.55**

La chiralité (d'où résulte l'existence de deux formes énantiomères) est exclusivement liée à l'absence de plan de symétrie. Les molécules contenant un « carbone asymétrique » remplissent toujours cette condition, mais elles ne sont nullement les seules. De nombreuses structures plus ou moins rigides sont susceptibles d'être chirales, par exemple : **1.14F**



Quant à la relation de diastéréoisomérie, le cas des isomères par rapport à la liaison éthylénique peut l'illustrer.

Oui, et un exemple vous en convaincra plus facilement que de longues explications : **1.56**



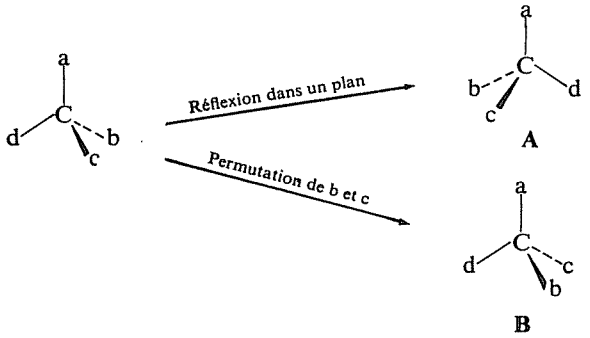
est une formule plane symétrique, mais cette molécule comporte deux carbones asymétriques; elle peut exister sous deux formes actives énantiomères et une forme inactive « méso ». **1.14D**

C'est inexact, et si vous n'en êtes pas encore convaincu(e) il faut absolument vous arrêter sur la question. **1.57**

Le mieux sera de prendre un exemple, après avoir rappelé que : **1.14B**

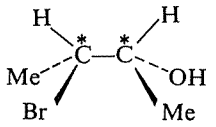
— une molécule se transforme en son énantiomère par une opération de symétrie qui est une réflexion dans un plan.

— dans le cas où la chiralité est due à un carbone asymétrique, un résultat équivalent est obtenu facilement et sûrement en permutant deux des substituants de ce carbone, ce qui change sa configuration.

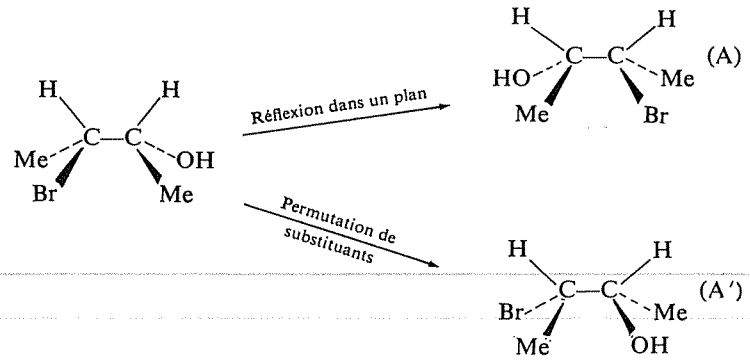


Les deux molécules A et B sont identiques (superposables); une rotation de l'une d'elles autour de la liaison C—a le démontre.

Pour obtenir l'énantiomère de

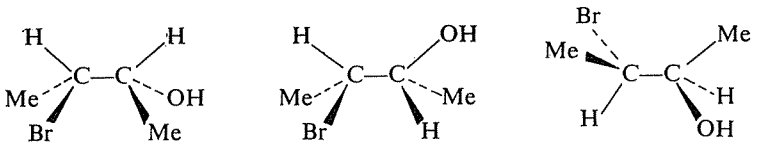


qui comporte deux carbones asymétriques, on doit donc soit effectuer une réflexion dans un plan, soit permuter deux substituants sur *chacun* des deux carbones asymétriques; le résultat est identique dans les deux cas :



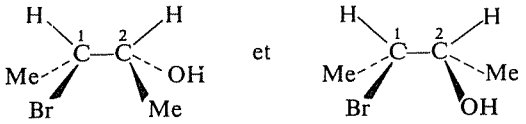
(A et A') représentent la même molécule vue « par devant ou par derrière »).

Il faut déjà qu'il soit clair ici qu'une rotation de l'un des carbones par rapport à l'autre n'apporte aucun changement à la *configuration* de ces deux carbones (la molécule est d'ailleurs constamment le siège de telles rotations et, dans la substance, toutes sortes de *conformations* sont présentes simultanément). Les molécules suivantes :



sont différentes par leur conformation mais identiques par leur configuration : sur chacun des deux carbones asymétriques, les substituants sont distribués de la même façon dans chaque cas.

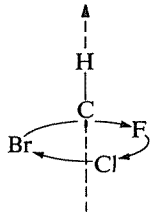
Reprenons maintenant la molécule initiale pour lui chercher un diastéréoisomère, c'est-à-dire un isomère de configuration qui *ne soit pas* son image dans un plan. Il faut pour cela inverser la configuration de l'un des carbones asymétriques seulement; par exemple,



sont diastéréoisomères, la configuration de C1 étant la même et celle de C2 différente. Une rotation de C1 par rapport à C2 ne peut avoir pour effet de changer aussi la configuration sur C1, c'est-à-dire de transformer le diastéréoisomère de la première molécule en son énantiomère.

Ces deux représentations correspondent à la même configuration, et ces deux molécules sont superposables. Efforcez-vous de les « voir » dans l'espace et de vous en convaincre réellement. **1.58** **1.10**

Prenez l'une des liaisons comme repère, par exemple C—H, et regardez comment sont distribuées les autres autour d'elle. Par exemple, pour A



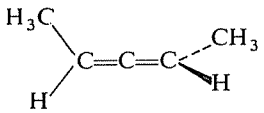
Mettez ensuite par la pensée l'autre molécule dans une orientation analogue (H en haut) et examinez à nouveau comment sont distribués les autres atomes.

Si vous pouvez disposer de *modèles moléculaires*, ce sera beaucoup plus facile. A défaut, vous pouvez vous en fabriquer avec du fil de fer, des bouchons ou des boules de cotillon et un peu de peinture (cf. 10.19).

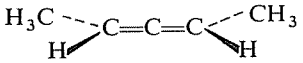
Vous avez mal choisi, et vous avez apparemment généralisé de façon abusive à partir de certains cas. **1.59** **1.13**

La chiralité est uniquement liée à l'absence de plan de symétrie dans une molécule, et cette condition peut se trouver réalisée pour diverses raisons, *parmi lesquelles* la rigidité de certains enchaînements, mais il ne s'agit nullement d'une condition nécessaire.

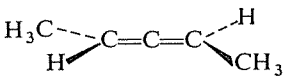
Exemple : la molécule



est chirale, et ne le serait pas si elle pouvait, par une rotation en fait impossible, prendre une géométrie telle que



ou



Mais bien des molécules rigides ne sont pas chirales (éthylène, benzène, ...).

1.60
1.12

Vous avez raison, cette affirmation est inexacte, du moins sous une forme aussi générale : il peut s'agir d'un racémique.

Le racémique d'un composé optiquement actif, c'est-à-dire le mélange équimoléculaire (en proportions égales) de deux énantiomères, est en effet optiquement inactif. Composé de molécules individuellement actives sur la lumière polarisée, donc chirales, il est inactif par suite de la compensation exacte du pouvoir dextrogyre des unes par le pouvoir lévogyre des autres.

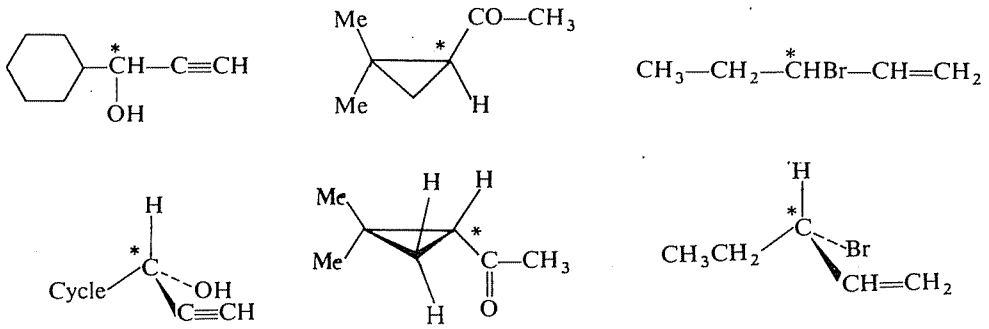
1.61
1.15

L'affirmation est inexacte. Il est fréquent en effet de rencontrer les substances optiquement actives au niveau moléculaire sous la forme de leur racémique (voyez aussi 1.60).

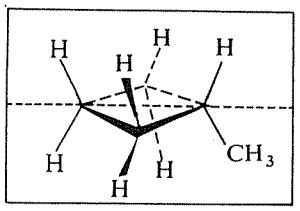
1.62
1.53

Les molécules A, B et D contiennent chacune un carbone asymétrique (quatre substituants différents) et en conséquence sont chirales (n'admettent pas de plan de symétrie).

Vérifiez que vous avez correctement identifié ces carbones asymétriques, désignés ci-dessous par un astérisque, et correctement imaginé la géométrie de ces molécules (représentées ici sous la forme de *l'une* de leurs deux configurations possibles) :



Par contre, C admet un plan de symétrie et n'est pas chirale.



1.63
1.12

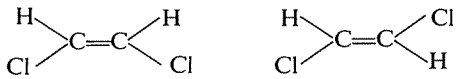
C'est exact, de la même façon par exemple que toutes les caractéristiques géométriques des deux chaussures constituant une paire sont identiques.

Il s'agit de la même molécule dans les trois cas. A et B ne diffèrent que par leur conformation; C est dans la même conformation que A, mais la molécule y est vue par l'autre extrémité. **1.64** **1.16**

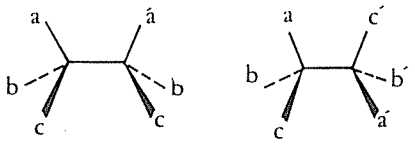
Non, et c'est là une différence essentielle avec des énantiomères. C'est la raison pour laquelle deux diastéréoisomères présentent des différences sensibles de propriétés physiques (températures de fusion ou d'ébullition, solubilités, ...) grâce auxquelles ils peuvent être séparés par divers procédés de fractionnement, alors que des énantiomères sont entièrement identiques, sauf par le signe de leur pouvoir rotatoire. **1.65** **1.14 E**

Exemples :

a) dans les deux diastéréoisomères éthyléniques ci-dessous, les atomes de chlore et d'hydrogène ne sont pas à des distances mutuelles identiques



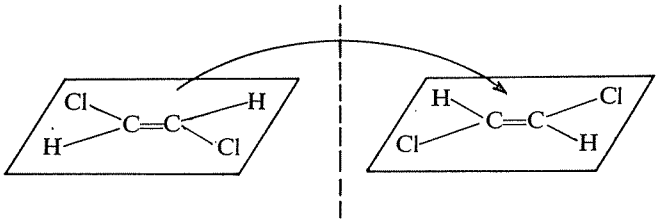
b) dans une molécule à deux carbones asymétriques, il n'est pas possible de trouver pour deux diastéréoisomères deux conformations telles que *tous* les groupes portés par l'un des carbones soient à la même distance de *chacun* des groupes portés par l'autre. Vérifiez ceci sur les deux diastéréoisomères suivants :



Cette proposition est contradictoire avec la définition même de la diastéréoisomérie : deux stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères (c'est-à-dire images l'un de l'autre) sont diastéréoisomères. **1.66** **1.14 C**

Cette proposition est en effet la seule exacte. Si une molécule est entièrement plane, le plan qui la contient est pour elle un plan de symétrie et, par définition, elle n'est donc pas chirale. **1.67** **1.13**

Son image dans un miroir n'est autre que la même molécule, retournée comme une crêpe :



1.68
1.13

Mais si, c'est très souvent possible et, sous une forme aussi générale, cette affirmation est inexacte.

Une formule développée plane n'a, certes, aucune signification géométrique, mais un chimiste doit être capable de la « traduire » en représentation stéréochimique et, éventuellement, d'y reconnaître l'absence ou la présence d'un plan de symétrie. La simple reconnaissance d'un carbone asymétrique dans une formule plane peut suffire.

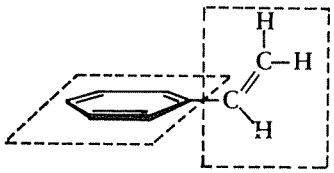
Toutefois, il peut y avoir des exceptions; ainsi, la formule plane HOOC – CHOH – CHOH – COOH met en évidence deux carbones asymétriques mais correspond aussi bien à la forme méso (non chirale) qu'à l'une des formes actives (chirales).

1.69
1.6

Si, l'une de ces propositions est inexacte. Réfléchissez à nouveau sur chacune d'elles.

1.70
1.40

Le cycle benzénique est *nécessairement* plan, de même que le groupe —CH=CH_2; mais la simple liaison qui unit ces deux parties de la molécule pourrait autoriser une rotation et, bien qu'elle soit énergétiquement défavorisée, la géométrie suivante correspondant à une autre conformation est possible :



1.71
1.45

« les énantiomères »

2e SÉRIE

1.72

Les composés suivants sont représentés en formules « semi-développées : l'ordre dans lequel les atomes se suivent est indiqué, mais les liaisons (simples, doubles ou triples) entre eux ne sont pas explicitées. Écrivez pour chacun une formule développée complète, avec un tiret pour chaque covalence.

a) CH_3CH_2CN b) $CH_3CHOHCHO$ c) $CH_3CHCHCOCl$

d) $(CH_2)_5$ e) $HCCCH_2CONH_2$ f) CHCHCHCH (└— O —┘)

⇨ 1.83

1.73

Proposez une formule développée plane pour trois isomères du benzène, présentant respectivement :

— deux triples liaisons
— trois doubles liaisons
— exclusivement des liaisons simples.

⇨ 1.84

1.74

A la suite d'une synthèse, l'analyse centésimale du composé obtenu a montré que sa formule brute est $C_6H_{10}O$; des tests chimiques ont d'autre part permis d'établir qu'il contient une fonction cétone et une double liaison carbone-carbone.

Combien de formules peuvent-elles correspondre à ces caractéristiques ?

(Ne prenez pas en compte les structures du type =C=O, qui ne correspondent pas à la fonction cétone mais à la fonction cétène.)

Poussant plus loin les investigations, on a établi que ce composé comporte le groupement —CO—CH_3 et que la double liaison est « conjuguée » avec la fonction cétone, c'est-à-dire que les deux liaisons doubles ne sont séparées que par une seule liaison simple ($-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$). Enfin, on s'est aperçu que ce composé avait été obtenu sous la forme d'un mélange de stéréoisomères cis et trans.

Ces informations vous permettent-elles de déterminer sans ambiguïté la formule développée plane de ce composé ?

⇨ 1.85

1.75

Vous avez certainement lu ou entendu dire que la disposition « tétraédrique » des quatre valences du carbone saturé, avant d'être confirmée par des méthodes physiques, avait été établie par le raisonnement, à partir de l'observation qu'il n'existe aucun isomère, d'aucune sorte, pour des composés de la forme CH_3X ou CH_2XY.

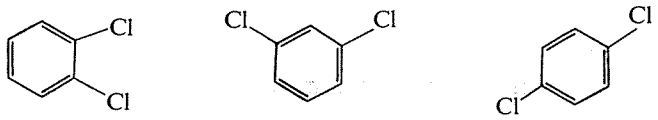
a) Vérifiez par vous-même que, sur la base de ce critère, on doit effectivement éliminer les structures où le carbone serait

— au centre d'un carré
— au centre d'un rectangle
— au sommet d'une pyramide à base carrée.

b) Dans chacune de ces trois hypothèses, déterminez combien on devrait attendre d'isomères pour un composé de la forme CHXYZ. Quelles relations existe-t-il entre eux ? Combien observe-t-on réellement d'isomères pour un composé de ce type ?

⇨ 1.86

1.76 Calculez la distance des centres des deux atomes de chlore dans les trois isomères du dichlorobenzène



ortho méta para

Compte tenu de la valeur indiquée pour le rayon de van der Waals du chlore, qu'observez-vous pour le premier de ces composés ?

Données : les six liaisons carbone-carbone du benzène sont d'égale longueur : 1,46 Å; la longueur de la liaison C—Cl est 1,75 Å; le rayon de van der Waals du chlore vaut 1,8 Å.

⇨ 1.88

1.77 Cherchant à identifier un produit obtenu à la suite d'une réaction, un chimiste a trouvé que sa masse moléculaire vaut 98, et a mis en évidence, par des méthodes spectroscopiques, qu'il contient une fonction alcool portée par un carbone tertiaire, ainsi qu'une triple liaison.

a) Quelles sont toutes les formules planes possibles pour ce composé ? Parmi celles-ci, y en a-t-il qui correspondent à une molécule effectivement plane ? Lesquelles présentent-elles une activité optique ?

b) Si ce produit est trouvé expérimentalement optiquement inactif, peut-on à partir de cette donnée effectuer une première élimination parmi les formules possibles ?

⇨ 1.89

1.78 Un chimiste chargé d'établir la structure d'un composé inattendu obtenu au cours d'une réaction a établi sa formule brute ($C_4H_8O_2$) et identifié une fonction aldéhyde et une fonction alcool. Il a observé que ce composé est dédoublable en deux énantiomères.

Par une réaction d'hydrogénation, il a transformé la fonction aldéhyde en fonction alcool primaire et constaté alors que le nouveau composé obtenu est inactif optiquement et indédoublable.

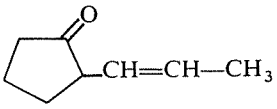
L'ensemble de ces observations lui a permis d'identifier le produit. Quelle est sa formule développée plane ?

⇨ 1.91

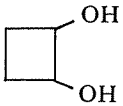
1.79 Pour chacun des composés suivants, indiquez le nombre et la nature des stéréoisomères possibles; précisez ceux qui possèdent une activité optique.

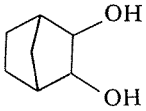
a) $H_3C—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH—CHOH—CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}—CH_3$

b) $HOCH_2—CHOH—CHOH—CH=O$

c) 

d) $CH_3—CHOH—CH_2—CHCl—CH_2—CHCl—CH_3$

e) 

f) 

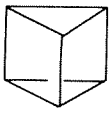
⇨ 1.92

1.80 Représentez tous les isomères possibles (isomères de position et stéréoisomères) dans les trois cas suivants :

a) Remplacement, dans le cyclopropane, de deux H par deux chlores, puis de trois H par trois chlores.

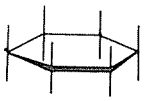
b) Remplacement, dans le cyclohexane, de deux H par deux chlores.

c) Remplacement dans le prismane (ci-dessous) de deux hydrogènes par deux chlores.



Prismane

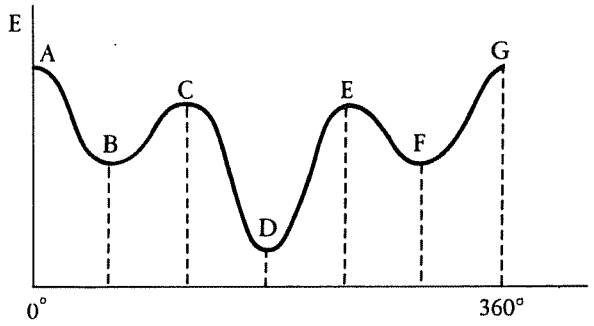
N.B. Vous pouvez utiliser pour les cycles des représentations simplifiées telles que

 et 

en supposant notamment que le cyclohexane est plan

⇨ 1.93

1.81 Si, dans la molécule $ClCH_2—CH_2Cl$, l'un des carbones effectue une rotation de 360° par rapport à l'autre, autour de la liaison C—C comme axe, l'énergie de la molécule varie de la façon suivante :



Pouvez-vous indiquer quelle est la conformation de la molécule en chacun des points A, B, C, ... G (utilisez la représentation de Newman).

⇨ 1.95

1.82 Afin de séparer les deux énantiomères du butanol-2 racémique, un technicien doit faire réagir cet alcool avec un acide optiquement actif, l'acide chloro-2 propionique. Il vient vous demander si, à votre avis, il peut utiliser la forme commerciale de cet acide, qui est constituée par le racémique. Que lui répondez-vous ?

N.B. Le butanol-2 et l'acide chloropropionique réagissent ensemble pour donner un ester

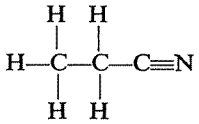
$$CH_3—CHCl—COOH + CH_3—CHOH—CH_2—CH_3 \rightleftarrows CH_3—CHCl—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—O—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CH_2—CH_3 + H_2O$$

et il est possible de « récupérer » ensuite l'alcool par une réaction inverse.

⇨ 1.97

1.83 **1.72** ***RÉPONSES***

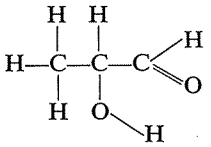
a)



Il n'y a pas de difficultés pour les groupes CH_3 et CH_2. Le troisième carbone ne peut être lié au second que par une liaison simple, puisque le second

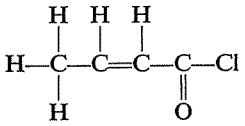
a déjà trois liaisons par ailleurs, et de ce fait il dispose encore de trois liaisons; l'azote étant trivalent et lié seulement à ce troisième carbone, l'est nécessairement par une triple liaison.

b)

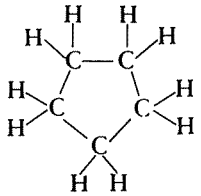


L'oxygène « du milieu » ne peut servir à unir deux carbones, car on ne pourrait plus placer l'hydrogène qui apparaît comme non lié au deuxième carbone; il y a donc nécessairement un enchaînement —C—O—H. Le dernier oxygène ne peut qu'être doublement lié au troisième carbone.

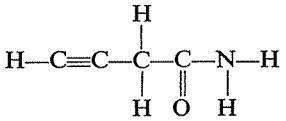
c)



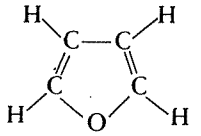
d)



e)



f)



1.84 **1.73**

Il est difficile de dégager véritablement une « méthode » pour un tel exercice, qui fait surtout appel à du flair et de l'intuition, et s'apparente un peu, il faut bien le reconnaître, à un « casse-tête ».

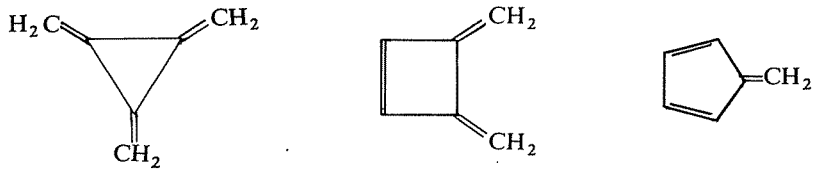
Pour le premier isomère, on peut cependant constater qu'il n'est pas possible d'introduire deux triples liaisons dans la formule du benzène sans enlever quatre hydrogènes, et que ceux-ci ne peuvent être réintroduits dans la molécule qu'en l'ouvrant. En repartant donc de l'hydrocarbure linéaire saturé en C_6, de formule brute C_6H_{14} la création de deux triples liaisons fait disparaître huit hydrogènes et on obtient la formule brute C_6H_6, qui est précisément aussi celle du benzène. En tenant compte des possibilités d'isomérie de position, il y a ainsi trois solutions :

$$H_3C—C{\equiv}C—C{\equiv}C—CH_3 \qquad HC{\equiv}C—CH_2—CH_2—C{\equiv}CH$$

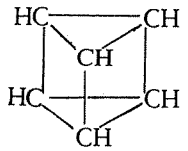
$$HC{\equiv}C—CH_2—C{\equiv}C—CH_3$$

Dans le second cas, un raisonnement analogue montre qu'en sus des trois doubles liaisons il doit y avoir aussi une cyclisation (comme pour le benzène lui-même), sinon la formule brute serait C_6H_8. On peut alors

penser à des cycles de trois, quatre ou cinq atomes de carbone, et non plus six :



Le troisième isomère était certainement plus difficile à trouver. Chaque carbone devait porter un hydrogène et se trouver d'autre part lié à trois autres carbones par des liaisons simples :



1.85
1.74

a) En fonction des premières informations obtenues, treize formules planes sont possibles. Si vous en avez trouvé ce nombre, vérifiez immédiatement leur exactitude en les confrontant avec la liste donnée en 1.87. Sinon, reprenez d'abord ce point avant de continuer, en vous aidant des conseils suivants :

Raisonnez d'une façon rigoureuse et systématique, en cherchant d'abord tous les types de squelette carboné possibles :

— la fonction cétone est caractérisée par le groupe $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$ entouré de deux carbones, de sorte que les molécules cherchées doivent toutes comporter le motif $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$;

— vous disposez de six carbones en tout, et il n'y a donc que deux possibilités de les partager entre les deux groupes qui entourent le groupe $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$:

$$C_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C \quad \text{et} \quad C_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_2$$

— enfin, il existe deux groupes alkyles en C_3 (propyle et isopropyle) et il en existe quatre en C_4 (butyle normal primaire, butyle normal secondaire, isobutyle et tertiobutyle).

Envisagez toutes ces possibilités, puis placez la double liaison de toutes les façons possibles dans ces structures.

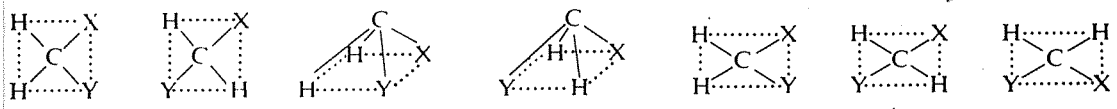
Passez ensuite à 1.87.

1.86
1.75

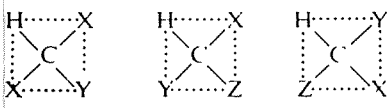
a) En adoptant le critère de superposabilité pour différencier d'éventuels isomères, vous vérifierez aisément que :

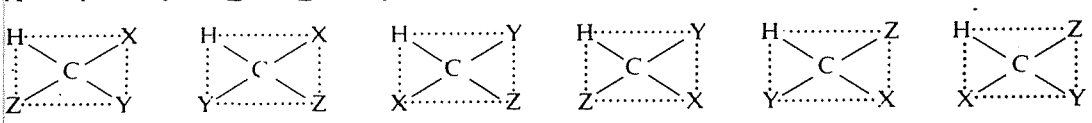
— dans les trois cas (carré, rectangle, pyramide) le composé CH_3X ne peut effectivement exister que sous une seule forme.

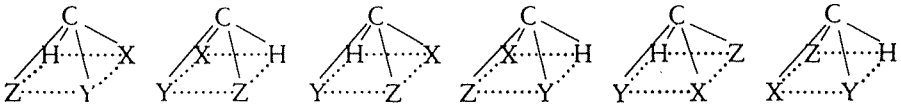
— le composé CH_2XY présenterait deux isomères dans une structure en carré ou en pyramide à base carrée, et trois dans le cas d'un rectangle :



b) Voici les isomères concevables, dans chacun des trois cas, pour le composé CHXYZ :







Les formes planes (carrés, rectangles) ont un plan de symétrie (celui qui les contient) et il ne saurait donc être question de relations d'énantiomérie; les trois formes carrées d'une part, les six formes rectangulaires d'autre part, seraient donc des familles de diastéréoisomères.

Les six formes pyramidales constituent trois paires d'énantiomères, chaque paire étant diastéréoisomère des deux autres.

En réalité, un composé de la forme CHXYZ (par exemple CHFClBr), chiral puisque possédant un carbone asymétrique, existe sous deux configurations énantiomères, et deux seulement.

1.87
1.85

Voici les treize formules possibles :

1) $H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}CH_3$
2) $H_3C{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CO{-}CH_3$
3) $H_3C{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH_3$
4) $H_2C{=}CH{-}CH(CH_3){-}CO{-}CH_3$

5) $H_3C—CH=C(CH_3)—CO—CH_3$

6) $H_3C—CH_2—C(=CH_2)—CO—CH_3$

7) $H_2C=C(CH_3)—CH_2—CO—CH_3$

8) $H_3C—C(CH_3)=CH—CO—CH_3$

9) $H_2C=CH—CH_2—CO—CH_2—CH_3$

10) $H_3C—CH=CH—CO—CH_2—CH_3$

11) $H_2C=C(CH_3)—CO—CH_2—CH_3$

12) $H_2C=CH—CO—CH_2—CH_2—CH_3$

13) $H_2C=CH—CO—CH(CH_3)—CH_3$

Vous remarquerez qu'aucune de ces formules ne comporte, lié au groupe C=O, un groupe tertiobutyle; la présence d'un carbone quaternaire au centre de ce groupement rend en effet impossible l'introduction d'une double liaison.

b) L'existence d'un groupe —CO—CH_3 (caractéristique d'une « cétone méthylée ») élimine les formules 9 à 13, et la conjugaison des deux doubles liaisons ne laisse subsister que les formules 3, 5, 6 et 8.

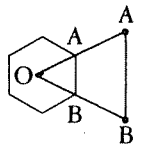
Enfin, l'existence de deux stéréoisomères n'est compatible qu'avec les formules 3 et 5 puisque dans les formules 6 et 8 l'un des carbones doublement liés porte deux substituants identiques.

1.88
1.76

Isomère ortho :

OAB est un triangle équilatéral, et $OA'B'$, qui lui est semblable, en est également un. Donc :

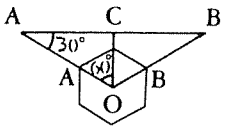
$$A'B' = OA' = OA + AA' = 1{,}46 + 1{,}75 = 3{,}21 \text{ Å}$$



Isomère méta :

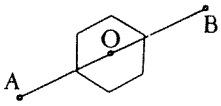
Le triangle $OA'B'$ est isocèle, et $A'B' = 2A'C$. Dans le triangle $OA'C$, $A'C = OA' . \cos 30°$, donc

$$A'B' = 2(OA' . \cos 30°) = 2(3{,}21 . \cos 30°) = 5{,}56 \text{ Å}.$$



Isomère para :

$$A'B' = 2\,OA' = 2 \times 3{,}21 = 6{,}42 \text{ Å}.$$



On constate donc que, dans l'isomère ortho, la distance des centres des deux chlores est inférieure au double du rayon de van der Waals (3,21 Å et 3,6 Å respectivement). Cette constatation est en contradiction avec la définition même du rayon de van der Waals; à votre avis, quelle réponse peut-on faire à la question qui se trouve ainsi posée?

⇨ 1.90

1.89
1.77

a) La première chose à faire est de déterminer le nombre d'atomes de carbone que contient cette molécule.

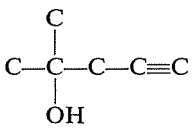
Un groupement alcool $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-H$ contribue pour 29 à la masse moléculaire, et la triple liaison C≡C pour 24; au total les deux groupements fonctionnels contribuent donc pour 53. La différence, $98 - 53 = 45$, correspond au reste de la molécule, c'est-à-dire à du carbone et de l'hydrogène, et il est facile de voir qu'indépendamment des deux groupes particuliers cités cette molécule contient encore trois carbones. La différence de 45 ne peut en effet correspondre ni à deux carbones (il faudrait alors, pour arriver à 45, que ces deux carbones portent 21 hydrogènes, ce qui est évidemment impossible), ni à quatre carbones.

STOP

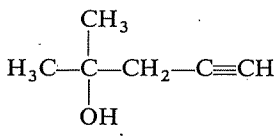
Il reste donc à disposer, les uns par rapport aux autres, de toutes les manières possibles, les deux groupements connus et les trois autres carbones.

On pourrait procéder de façon absolument systématique, en partant de tous les squelettes possibles avec six carbones (il y en a cinq), et en y introduisant de toutes les façons possibles une triple liaison et une fonction alcool tertiaire.

Dans le cas présent, il est plus simple et plus élégant de raisonner un peu. La fonction alcool étant tertiaire, le carbone qui porte le groupe hydroxyle —OH doit toujours être lié à trois autres carbones; une première possibilité consiste à fixer le groupe —C≡C— sur l'un de ces trois carbones :



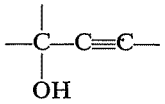
soit, avec les hydrogènes :



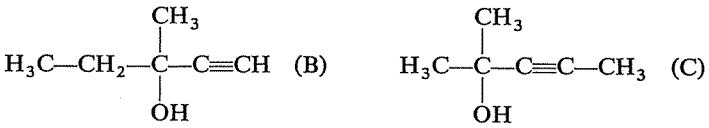
(A)

Attention : il est inutile d'essayer de mettre successivement le groupe C≡CH sur chacun des trois carbones qui entourent la fonction alcool, et qui sont strictement équivalents. Au besoin, persuadez-vous, en les écrivant, que les trois formules ainsi obtenues sont identiques.

Il reste maintenant la possibilité de lier directement l'un à l'autre les deux groupements fonctionnels, de façon à réaliser l'enchaînement



Deux des autres carbones étant obligatoirement sur celui qui porte la fonction alcool (qui, sans cela, ne serait pas tertiaire), il n'en reste plus qu'un à placer; il peut l'être de deux façons :



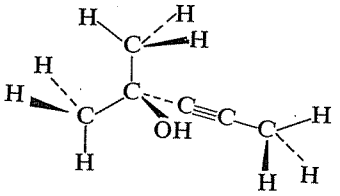
Il y a donc seulement trois possibilités au total.

Si vous étiez parvenu(e) à une conclusion différente, réfléchissez à nouveau aux autres questions posées avant de poursuivre ici.

b) En fait, il n'est pas nécessaire de réfléchir longuement : la fonction alcool tertiaire implique a priori un carbone saturé sp^3 « tétraédrique », et aucune de ces molécules ne peut donc être plane; en outre, les groupes $—CH_2—$ ou $—CH_3$ qu'elles contiennent ne peuvent, non plus, être plans.

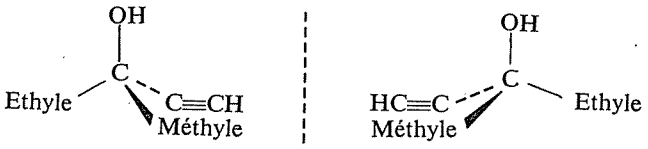
Pour la recherche d'une éventuelle activité optique, il faut avoir présent à l'esprit que la condition de son existence est la chiralité de la molécule, c'est-à-dire l'absence d'un plan de symétrie (non superposabilité à son image dans un miroir).

Il serait assez difficile de rechercher directement l'existence d'un plan de symétrie sur des représentations stéréochimiques telles que celle-ci (molécule C) :



mais pour des molécules simples et non rigides, comme celles-ci, la chiralité est toujours liée à la présence d'un « carbone asymétrique », portant quatre substituants différents.

L'alcool B présente seul un carbone asymétrique (celui qui porte la fonction alcool); il est donc le seul à être optiquement actif et à exister sous deux configurations énantiomères :



b) Peut-être avez-vous pensé que le produit étudié ne peut être B, puisqu'il est trouvé optiquement inactif? En ce cas, vous auriez oublié que la plupart des réactions conduisant à un composé optiquement actif le livrent sous la forme du racémique, mélange inactif des deux énantiomères.

On ne peut donc tirer a priori aucune conclusion de cette observation expérimentale. Il faudrait soumettre le produit inactif à des essais de « résolution », c'est-à-dire de séparation des deux énantiomères, afin de déterminer s'il s'agit d'un produit *inactif indédoublable* (molécules non chirales) ou *dédoublable* (racémique). Ce travail est toujours long et difficile et, dans un cas comme celui-ci, il serait absurde de l'entreprendre, alors que des méthodes physiques (par exemple, résonance magnétique nucléaire ou spectrophotométrie infrarouge) permettraient d'effectuer très facilement un choix entre les trois formules A, B et C.

1.90
1.88

Cette constatation démontre que la géométrie de la molécule n'est pas celle qui a été prise pour base du calcul effectué. Les deux liaisons C—Cl forment entre elles un angle supérieur à 120° et ne sont donc pas dans le prolongement du rayon de l'hexagone; il est possible également qu'elles sortent du plan général de la molécule et se situent de part et d'autre de ce plan.

1.91
1.78

Il convient d'abord de bien saisir le sens exact des données du problème : le composé $C_4H_8O_2$ est optiquement actif et doit donc contenir un carbone asymétrique au moins, mais il a été obtenu sous la forme du racémique; le second composé est optiquement inactif de façon intrinsèque et deux hypothèses peuvent être faites à son sujet : ou il ne contient plus de carbone asymétrique, ou il en contient deux et c'est une forme méso.

STOP

La méthode la plus simple consiste ici à considérer tous les cas possibles puisqu'ils ne sont pas nombreux.

Le composé initial peut avoir le squelette carboné du butane ou de l'isobutane, et cinq isomères peuvent répondre à la définition (présence d'une fonction aldéhyde et d'une fonction alcool) :

a) $HOCH_2—CH_2—CH_2—CH{=}O$

b) $H_3C—\overset{*}{C}H(OH)—CH_2—CH{=}O$

c) $H_3C—CH_2—\overset{*}{C}H(OH)—CH{=}O$

d) $HOCH_2—\overset{*}{C}H(CH_3)—CH{=}O$

e) $H_3C—C(OH)(CH_3)—CH{=}O$

Seuls b, c et d contiennent un carbone asymétrique, et les produits correspondants obtenus par hydrogénation sont :

b') $H_3C—\overset{*}{C}H(OH)—CH_2—CH_2OH$ d') $HOCH_2—CH(CH_3)—CH_2OH$

c') $H_3C—CH_2—\overset{*}{C}H(OH)—CH_2OH$

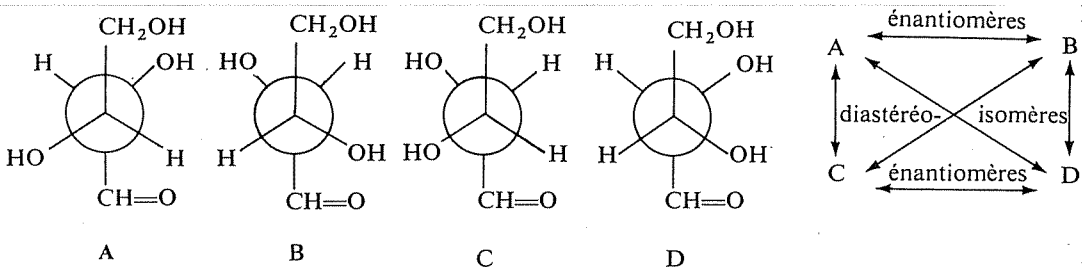
b' et c' sont toujours optiquement actifs, alors que d' ne l'est plus, puisque le carbone tertiaire porte maintenant deux substituants identiques.

Le composé initial était donc d.

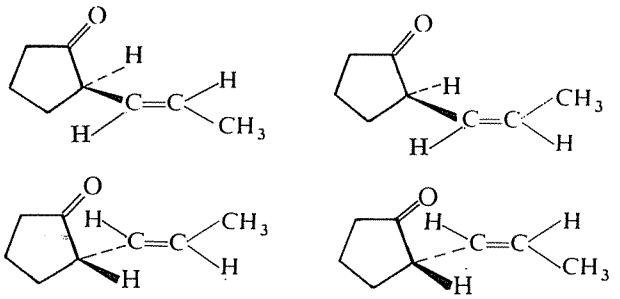
1.92
1.79

a) Aucune possibilité de stéréoisomérie : dans chaque double liaison l'un des deux carbones porte deux substituants identiques, et d'autre part le carbone central n'est pas asymétrique puisqu'il porte lui aussi deux substituants identiques.

b) Il y a deux carbones asymétriques différents et par suite il existe quatre stéréosoimères tous chiraux donc optiquement actifs :



c) Il y a une double liaison et un carbone asymétrique et les isoméries liées à ces deux éléments structuraux (respectivement isomérie « géométrique » et « optique ») se conjuguent; il y a donc quatre stéréoisomères, tous optiquement actifs :

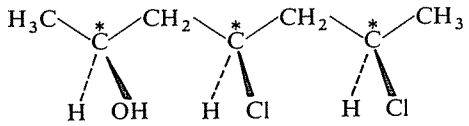


Qu'y aurait-il de changé si le cycle ne portait pas de fonction cétone?

⇨ 1.94

d) Cette molécule contient trois carbones asymétriques et chacun d'eux peut prendre, indépendamment des deux autres, l'une ou l'autre de ses deux configurations possibles; il y a donc au total $2^3 = 8$ stéréoisomères, tous optiquement actifs.

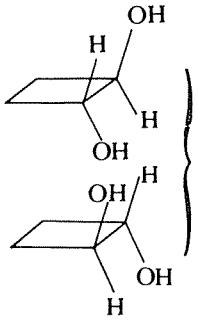
Si on désigne par + et − les deux configurations possibles (respectivement dextrogyre et lévogyre) de chaque carbone asymétrique, les huit isomères correspondent aux huit combinaisons possibles : + + +, + + −, + − +, − + +, + − −, − + −, − − +, − − −. A titre d'exemple, l'un de ces stéréoisomères serait :



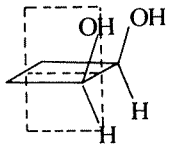
On peut encore se poser trois questions : le signe du pouvoir rotatoire de chaque stéréoisomère est-il prévisible? Dans quelles relations (énantiomérie, diastéréoisomérie) se trouvent ces huit molécules? Peut-on identifier l'isomère représenté ci-dessus en perspective comme l'un des huit envisagés?

Si votre réponse à ces questions n'est pas déjà prête, réfléchissez avant de vous reporter à 1.96.

e) Il y a deux carbones asymétriques, mais il n'existe cependant que trois stéréoisomères puisque ces deux carbones portent les mêmes substituants :



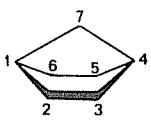
2 énantiomères optiquement actifs (formes trans)



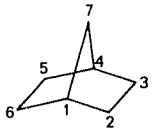
1 forme « méso » (cis) inactive (plan de symétrie)

f) Apparemment il y a une analogie entre ce cas et le précédent, mais la situation est cependant différente.

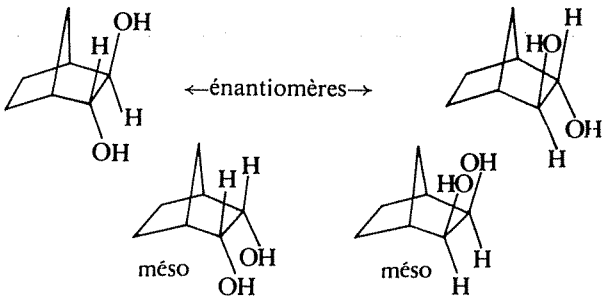
Le cycle à six carbones est nécessairement dans la forme bateau (cf. 1.7 et 1.33) :



ou



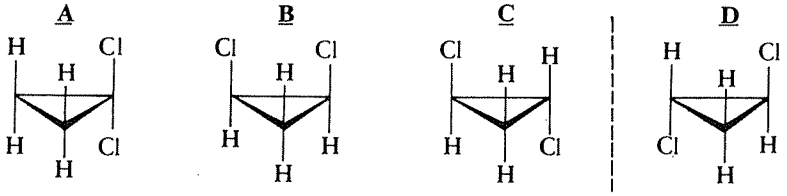
On peut envisager quatre stéréoisomères :



mais la structure de la molécule a ici pour effet que les deux formes méso, habituellement indiscernables (cas de l'acide tartrique, par exemple) sont distinctes. Elles sont inactives puisqu'elles présentent chacune un plan de symétrie, mais elles ne sont pas superposables à cause de la forme convexe du cycle et de l'existence du pont $—CH_2—$.

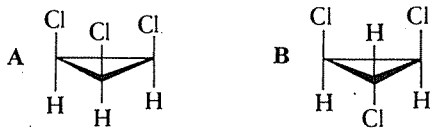
1.93
1.80

a) Dans le cas du *dérivé dichloré*, de deux choses l'une : ou les deux chlores sont sur le même carbone ou ils sont sur deux carbones différents (isomérie de position). Dans la seconde éventualité, les deux chlores peuvent être soit du même côté du plan du cycle, soit de part et d'autre (isomères cis et trans respectivement). Enfin, dans la forme trans la molécule est chirale (deux carbones asymétriques et absence de plan de symétrie, alors que la forme cis en possède un) et il existe donc deux énantiomères :



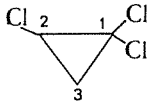
B, C et D sont des stéréoisomères, mais A n'est pas stéréoisomère de B, C et D (enchaînement des atomes différent).

Dans le cas du *dérivé trichloré*, on peut d'abord envisager que les trois chlores sont portés par trois carbones différents et, du point de vue géométrique, il n'y a alors que deux possibilités : ils sont tous les trois du même côté du plan du cycle, ou ils sont deux d'un côté et un de l'autre :

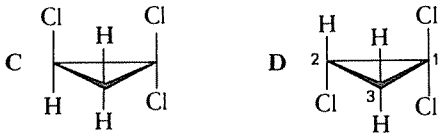


Ces deux molécules possèdent un plan de symétrie (A en possède même trois), et il n'existe donc pas d'autre stéréoisomère.

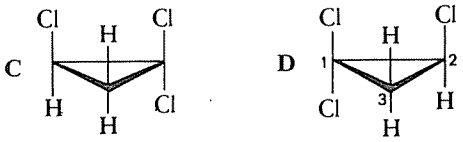
Mais les trois chlores peuvent également être répartis ainsi :



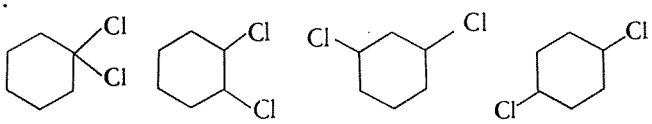
et le carbone 2 est alors asymétrique. Deux configurations peuvent donc lui être attribuées, correspondant à deux énantiomères :



Ainsi présentées, ces deux molécules ne vous apparaissent peut-être pas comme images l'une de l'autre, mais une autre disposition vous paraîtra certainement plus convaincante (on a seulement retourné la molécule D en la faisant tourner de 180° autour d'un axe perpendiculaire au papier et passant par le carbone 3) :

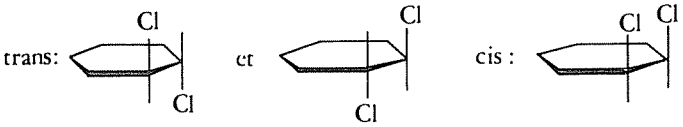


b) Quatre isomères de position du dichlorocyclohexane doivent être envisagés :



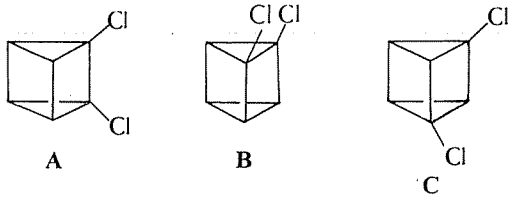
A B C D

B et C présentent chacun deux formes actives (trans) et une forme méso (cis) :



D peut exister aussi sous deux formes diastéréoisomères cis et trans, mais dans les deux cas la molécule possède un plan de symétrie et elles sont donc toutes deux inactives (on peut, du reste, constater aussi qu'elles ne contiennent pas de carbone répondant à la définition du carbone asymétrique) :

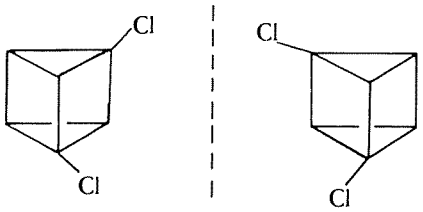
c) Sur cette molécule, on peut envisager trois dispositions relatives possibles pour les deux chlores :



Il reste à rechercher les éventuels plans de symétrie

A en possède deux et B en possède un; ni l'un ni l'autre ne sont donc optiquement actifs, et ils n'ont pas de stéréoisomères.

Par contre, C n'est pas superposable à son image et à cette position des deux chlores correspond une paire d'énantiomères :



1.94
1.92

Il n'y aurait plus de carbone asymétrique, A et C seraient identiques de même que B et D, et les deux isomères géométriques seraient optiquement inactifs.

1.95
1.81

Il faut d'abord avoir présent à l'esprit que le chlore (Z = 17) est beaucoup plus gros que l'hydrogène; chaque carbone de cette molécule porte ainsi deux petits substituants et un gros, et les interactions éventuelles entre les deux chlores auront les effets les plus marquants.

Il est relativement facile d'identifier, pour commencer, les conformations correspondant au maximum et au minimum d'énergie. Le maximum correspond à la conformation la plus « difficile » à obtenir, celle que l'on n'obtient qu'en fournissant beaucoup d'énergie (une comparaison peut

aider à comprendre ceci : lorsque vous avez remonté votre montre en *fournissant* un certain travail pour tendre son ressort, celle-ci *contient* une plus grande énergie potentielle; il en est de même lorsque deux atomes d'une molécule ont été rapprochés au maximum en luttant contre les forces de répulsion entre eux).

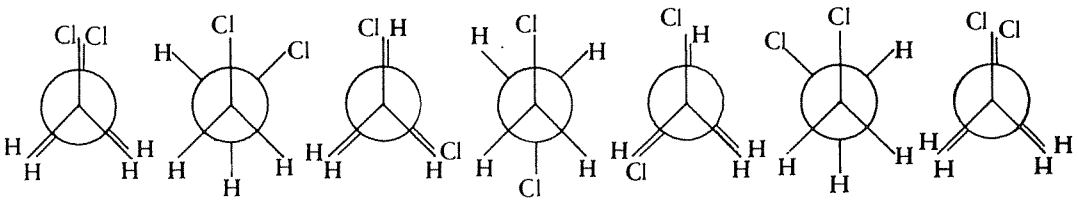
STOP Quelle est, à votre avis, la conformation la plus difficile à obtenir, la plus instable ?

C'est a priori une conformation éclipsée et ici c'est celle dans laquelle les deux plus gros substituants, donc les deux chlores, sont éclipsés. Le point de départ, et le point d'arrivée après un tour complet, correspondent donc à cette conformation (A et G).

Le minimum observé pour une rotation de 180° correspond alors à la conformation décalée dans laquelle les deux chlores sont aussi loin que possible l'un de l'autre (D), ce qui est parfaitement normal.

Il reste à expliquer l'existence d'un minimum et d'un maximum secondaires, respectivement à 60° et 120°, ainsi qu'à 300° et 240°. Lorsque, partant de la conformation éclipsée initiale (A), on commence à faire tourner un carbone par rapport à l'autre, on va vers une conformation décalée B, obtenue pour un angle de rotation de 60°. Puis les liaisons recommencent à s'éclipser pour parvenir, après une rotation de 120°, à la conformation C.

A 60° la molécule passe donc par un minimum d'énergie et à 120° par un maximum; cependant ce minimum est moins profond qu'à 180° car les deux chlores y sont moins éloignés l'un de l'autre, et de même ce maximum est moins grand que pour 0° car les deux chlores sont moins proches donc l'énergie nécessaire pour atteindre cette conformation est moins forte.



A : 0° **B** : 60° **C** : 120° **D** : 180° **E** : 240° **F** : 300° **G** : 360°

Il est bien évident que le premier (+ + +) est nécessairement dextrogyre et le dernier (− − −) nécessairement lévogyre, puisque les trois carbones asymétriques qu'ils contiennent sont respectivement tous dextrogyres et tous lévogyres. Il n'est, par contre, pas possible de prédire le pouvoir rotatoire des autres sans connaître la valeur absolue du pouvoir rotatoire dû à chacun des carbones asymétriques. *1.96* *1.92*

Ces huit isomères constituent, deux par deux, quatre paires d'énantiomères (+ + + et − − −, + + − et − − +, + − + et − + −, − + + et + − −), et on peut affirmer a priori que, dans chaque paire, les deux isomères ont des pouvoirs rotatoires égaux mais de signe contraire.

Deux isomères appartenant à deux paires différentes sont diastéréoisomères.

On ne peut pas dire lequel de ces huit isomères est représenté en perspective, puisqu'il n'y a aucune relation a priori entre la configuration et le pouvoir rotatoire; c'est le problème de l'attribution des configurations absolues, qui ne peut être résolu que de façon expérimentale (corrélations de configurations, méthodes physiques).

1.97
1.82

Vous devrez lui répondre qu'il court à l'échec et l'inviter à réfléchir sur le travail qu'il doit entreprendre.

L'idée directrice de l'opération tentée est de transformer un mélange de deux énantiomères (non séparables par les procédés de fractionnement habituels) en un mélange de deux diastéréoisomères susceptibles d'être séparés par des techniques telles que la cristallisation fractionnée, par exemple.

La méthode consiste normalement à faire réagir avec le racémique à résoudre un composé optiquement actif pris sous la forme d'un énantiomère pur. Si (±)-A représente le racémique et (+)-B le réactif, on obtient en effet deux produits de réaction schématisés par (+)-A, (+)-B et (−)-A, (+)-B qui sont diastéréoisomères et non plus énantiomères (l'énantiomère de (+)-A, (+)-B serait (−)-A, (−)-B).

STOP

Or qu'obtiendrait-on en faisant réagir deux racémiques l'un sur l'autre?

On a mis en présence quatre types de molécules et chaque énantiomère de l'alcool a pu réagir avec chaque énantiomère de l'acide; on a ainsi obtenu les quatre stéréoisomères habituels pour un composé contenant deux carbones asymétriques, ces quatre isomères formant deux paires d'énantiomères.

En utilisant l'acide racémique, on obtiendra donc deux esters diastéréoisomères que l'on pourra séparer, mais chacune des deux fractions obtenues sera constituée par un racémique :

	Fraction A	Fraction B	
énantiomères	(+)acide-(+)alcool	(+)acide-(−)alcool	énantiomères
	(−)acide-(−)alcool	(−)acide-(+)alcool	

diastéréoisomères

Même en opérant séparément sur les deux fractions A et B, la saponification ultérieure fournira donc, dans les deux cas, l'alcool racémique.

Si on utilise une forme active de l'acide (par exemple la forme dextrogyre), on obtient deux esters seulement, qui sont diastéréoisomères et contiennent chacun l'un seulement des isomères de l'alcool :

Fraction A	Fraction B
(+)acide-(+)alcool	(+)acide-(−)alcool

Après saponification, on aura donc bien réalisé la séparation de l'alcool en ses deux énantiomères.

A partir de quel moment le technicien aurait-il pu s'apercevoir de son échec ? N'aurait-il pu en avoir conscience avant la fin de son travail ?

Les deux fractions A et B qu'il aurait séparées devraient être optiquement actives (pouvoir rotatoire mesurable avec un polarimètre) puisqu'elles devraient être constituées d'un seul stéréoisomère. Elles auraient, en fait, été inactives, puisque constituées chacune d'un mélange racémique.

CHAPITRE 2

Structure électronique des molécules

Mécanismes réactionnels*

Vous êtes supposé(e) connaître :

- *Les notions de liaison par électrons partagés (covalence et coordinence ou liaison donneur-accepteur) et d'interaction ionique.*
- *Les notions d'orbitales (et d'électrons) σ et π, et celle d'électrons (doublets) non partagés.*
- *Les effets de la diffférence d'électronégativité entre deux atomes liés par covalence : polarisation et effet inductif.*
- *La délocalisation des électrons dans les structures conjuguées (π-π, n-π, orbitale vide-π).*
- *Le procédé de description des systèmes conjugués par la mésomérie; les notions de forme limite et d'hybride de résonance.*
- *Les conséquences de la délocalisation électronique : effet mésomère, stabilisation (énergie de résonance).*
- *La signification des termes addition, substitution, élimination, réarrangement, appliqués à une réaction.*
- *Les notions d'énergie de réaction, d'énergie d'activation, de processus élémentaire et complexe.*
- *Les deux modes de rupture des liaisons : homolyse et hétérolyse, et les modes correspondants de formation des liaisons.*
- *La structure (électronique et géométrique), la stabilité et le comportement des principaux intermédiaires réactionnels : radicaux, carbanions, carbocations; le rôle de leur stabilité plus ou moins grande dans l'orientation des réactions.*
- *Le sens des termes « électrophile» et « nucléophile».*
- *La définition des acides et des bases selon Brönsted et selon Lewis.*

(*) Ce chapitre couvre la matière des chapitres 4 et 5 du *Cours de Chimie organique.*

Vous devez devenir capable de :

- *Reconnaître l'intervention et les conséquences des effets inductif et mésomère.*

- *Prévoir la présence, le signe et la localisation des charges électriques éventuelles et, plus généralement, identifier les sites électrophiles et nucléophiles (donc, en particulier, savoir écrire les formes limites les plus significatives).*

- *Prévoir le mode et le sens de la rupture éventuelle des liaisons, ainsi que la nature des intermédiaires formés consécutivement à cette rupture.*

- *Prévoir le (ou les) site(s) préférentiel(s) de l'attaque d'un réactif sur une molécule.*

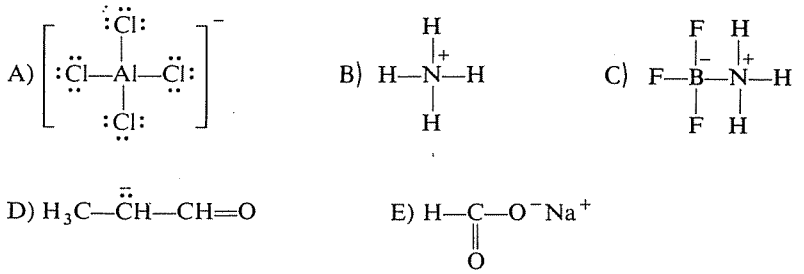
- *Estimer la stabilité comparée des divers intermédiaires possibles dans une réaction, et les effets résultants sur l'orientation de la réaction.*

- *Proposer un mécanisme vraisemblable pour une réaction simple de substitution, addition ou élimination (liaisons rompues et formées, sort des électrons, étapes successives).*

Remarque : *Ces objectifs, particulièrement les derniers, sont en fait des objectifs généraux de l'étude de la chimie organique que vous entreprenez, et vous ne les atteindrez sans doute pas pleinement à ce stade; les chapitres ultérieurs n'y sont pas étrangers et vous aideront aussi à y parvenir.*

2.1 1re SÉRIE

Un seul des édifices suivants n'est pas entièrement covalent. Lequel est-ce ?



C'est A ⇨ 2.26
C'est B ⇨ 2.23
C'est C ⇨ 2.38
C'est D ⇨ 2.47
C'est E ⇨ 2.35

2.2 L'une des affirmations suivantes, concernant deux atomes liés par covalence, est inexacte. Laquelle est-ce ?

A) *Chacun d'eux possède alors huit électrons périphériques un (octet complet).*

B) *Ils peuvent porter des charges électriques.*

C) *Ils ont une orbitale moléculaire commune, occupée par deux électrons appariés, de spin opposé.*

D) *Il faut une énergie importante pour les séparer.*

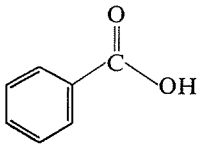
A est inexacte ⇨ 2.17
B est inexacte ⇨ 2.44
C est inexacte ⇨ 2.21
D est inexacte ⇨ 2.32

2.3 Dénombrez, dans chacun des cas ci-après, les électrons σ, les électrons π, les électrons n (c'est-à-dire « non liants », en d'autres termes ceux des doublets libres ou non partagés) et enfin les orbitales vacantes.

Ne considérez, bien entendu, que la couche périphérique de chaque élément.

A) H_2S B) $AlCl_3$ C) Li^+Br^- D) H_3O^+ E) $ClCH{=}CH_2$

F) $H_2C{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2$ G) $CH_2{=}CH{-}O{-}CH_2{-}CH_2Cl$

H) 

I) $\bar{C}H_2{-}CO{-}CH_3$

⇨ 2.36

2.4 Les propositions suivantes sont-elles vraies ou fausses ?

A) *Dans une liaison polarisée, le doublet de liaison est passé dans la couche externe de l'élément le plus électronégatif.*

⇨ 2.15

B) *Une liaison entre deux atomes du même élément ne peut être polarisée.*

⇨ 2.28

C) *La densité électronique autour d'un atome n'est pas déterminée seulement par la nature de ses liaisons avec ses plus proches voisins.*

⇨ 2.42

D) *Dans* CF_3^- *et dans* CH_3^- *le carbone possède un doublet libre et trois doublets partagés, et porte donc la même charge réelle.*

⇨ 2.56

E) *Dans* $(CH_3)_3C^+$ *la charge positive est en réalité plus dispersée que dans* $\overset{+}{C}H_3$.

⇨ 2.14

2.5

Parmi les quatre paires de formules ci-après, trois correspondent à des formes mésomères, et une n'y correspond pas. Quelle est cette dernière ?

A) $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\ddot{N}H_2$ et $R-\underset{\underset{O^-}{|}}{C}=\overset{+}{N}H_2$

B) $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\ddot{N}H_2$ et $R-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=NH$

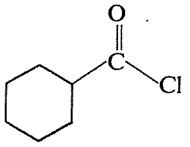
C) $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^-$ et $R-\underset{\underset{O^-}{|}}{C}=O$

D) $R-\underset{\underset{:\ddot{O}H}{|}}{C}=\ddot{N}H$ et $R-\underset{\underset{{}^+OH}{\|}}{C}-\bar{N}H$

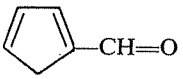
C'est A ⇨ 2.53
C'est B ⇨ 2.34
C'est C ⇨ 2.13
C'est D ⇨ 2.45

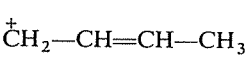
2.6

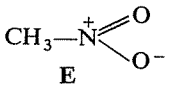
Parmi les structures suivantes, trois ne permettent aucune résonance. Lesquelles ? Ecrivez les formes limites des autres.

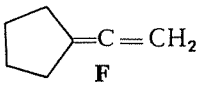

A

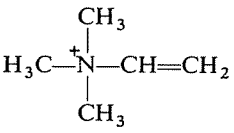

B


C


D


E


F


G

Ce sont B, F et G ⇨ 2.29
Ce sont A, B et G ⇨ 2.18
Ce sont A, E et F ⇨ 2.52

2.7 Relevez les erreurs ou incorrections éventuelles contenues dans le texte suivant :

Lorsque la structure d'une molécule permet la délocalisation de certains électrons, la substance correspondante n'a plus une structure simple et unique; elle existe sous deux ou plusieurs formes qui diffèrent seulement par la localisation des électrons susceptibles de se délocaliser.

Cette délocalisation se traduit par une stabilisation; en effet, l'énergie interne de la molécule se trouve augmentée d'une quantité appelée « énergie de résonance », d'autant plus grande que la délocalisation des électrons concerne un domaine plus étendu dans la molécule.

⇨ 2.33

2.8 Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses ?

A) *L'énergie de résonance apparaît « en plus » dans l'énergie de formation d'un composé dont la formation est exothermique, et « en moins » dans sa chaleur de combustion.*

⇨ 2.16

B) *Lorsqu'à une structure correspond une énergie de résonance, celle-ci vient en déduction de l'énergie dégagée dans* toutes *les réactions exothermiques du composé correspondant.*

⇨ 2.51

C) *Les réactions qui provoquent la disparition de la structure résonnante sont toujours favorisées.*

⇨ 2.20

2.9 Y a-t-il une proposition inexacte parmi les suivantes ? Laquelle ?

A) *Une homolyse (c'est-à-dire une rupture homolytique) produit toujours des fragments radicalaires neutres.*

B) *Les fragments résultant d'une hétérolyse (ou coupure hétérolytique) ont tous un nombre pair d'électrons.*

C) *La création d'une orbitale vacante dans un édifice est toujours le résultat d'une hétérolyse.*

D) *Une hétérolyse produit toujours des fragments ioniques de signe contraire.*

La proposition A est inexacte ⇨ 2.39
La proposition B est inexacte ⇨ 2.50
La proposition C est inexacte ⇨ 2.41
La proposition D est inexacte ⇨ 2.30
Aucune des propositions n'est inexacte ⇨ 2.54

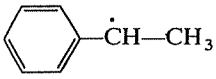
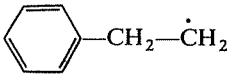
2.10

Dans le tableau suivant, qui présente sept couples d'intermédiaires réactionnels, ions ou radicaux, la structure la plus stable devrait se trouver toujours dans la colonne de gauche.

Une ou plusieurs erreurs s'y sont glissées ; pouvez-vous les reconnaître ?

A) $CH_3—CH_2—\overset{+}{C}H_2$ et $CH_3—\overset{+}{C}H—CH_3$

B) $\bar{C}H_2—CH{=}O$ et $\bar{C}H_2—CH_2OH$

C)  et 

D) $CH_3—\overset{+}{C}(OH)—CH_3$ et $CH_3—\overset{+}{C}H—CH_3$

E) $CH_3—\overset{+}{C}H_2$ et $CH_2Cl—\overset{+}{C}H_2$

F) $\bar{C}H_3$ et $\bar{C}H_2Cl$

G) $R—\dot{C}H—CH_2Br$ et $R—CHBr—\dot{C}H_2$

Il y a erreur pour **C** ⇨ 2.19
Il y a erreur pour **D** ⇨ 2.55
Il y a erreur pour **A** et **F** ⇨ 2.40
Il y a erreur pour **E** ⇨ 2.24
Il y a erreur pour **B** et **G** ⇨ 2.49

2.11

Y a-t-il dans ces deux listes une ou plusieurs erreurs de classement ?

Nucléophiles :

Br^-, $H_2C{=}CH_2$, $CH_3—CH_2O^-$, H_2O, $R—C{\equiv}C^-$, $(CH_3)_3N$

Électrophiles :

NH_3, $C_6H_5—\overset{+}{N}{\equiv}N$, $ZnCl_2$, H^-, $CH_3—CH(CH_3)—CH_3$, $CH_3—\overset{+}{C}H—OH$

⇨ 2.22

2.12

Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses ?

A) *Il existe des couples acide-base selon Brönsted, mais pas selon Lewis.* ⇨ 2.25

B) *Tout composé hydrogéné est potentiellement un acide de Brönsted.* ⇨ 2.48

C) HCl *moléculaire n'est pas un acide selon Lewis.*

⇨ 2.57

D) *Toutes les fois qu'un hydrogène change de site, il s'agit d'une réaction acido-basique selon Brönsted.*

⇨ 2.31

E) *Une base de Lewis est nécessairement aussi un électrophile.*

⇨ 2.43

F) *Dans un couple acide-base, l'acide est d'autant plus faible que sa base conjuguée est plus stable.*

⇨ 2.37

RÉPONSES

2.13
2.5

Vous êtes dans l'erreur. Apparemment, vous n'avez pas à l'esprit une idée suffisamment claire de la relation de mésomérie entre deux structures. Recherchez des renseignements à ce sujet, puis réfléchissez à nouveau sur cet exercice.

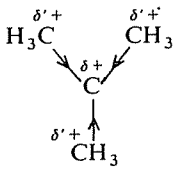
2.14
2.4E

C'est exact.

Cette question rejoint la précédente, à ceci près que l'effet inducti mis en cause est ici celui des groupes méthyles entourant le carbone central et qu'il est répulsif.

Les électrons des trois liaisons carbone-carbone sont donc repoussés vers le carbone central, dont le déficit se trouve partiellement comblé; la charge portée par ce carbone est donc inférieure à +1.

Cependant la charge globale du carbocation reste évidemment +1 et la partie de cette charge qui est perdue par le carbone central se trouve répartie sur les trois carbones qui l'entourent, appauvris par le fait que les électrons se rapprochent du carbone central. La charge totale +1 se trouve donc effectivement dispersée sur quatre carbones, ce qui est un facteur de stabilité : « la nature » préfère toujours les structures dans lesquelles une charge n'est pas concentrée et localisée sur un site étroit.



($\Sigma\delta = +1$)

2.15
2.4A

Non.

S'il en était ainsi, la liaison covalente n'existerait plus et il se serait formé deux ions.

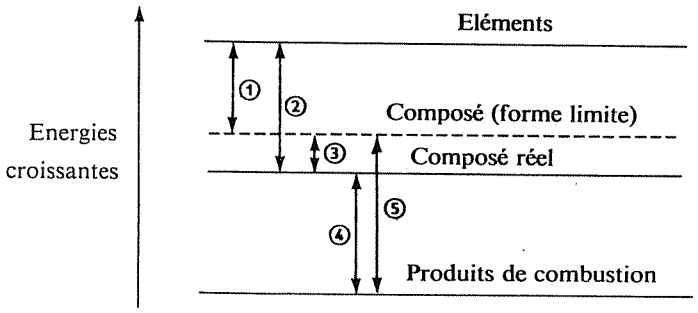
Prenons l'exemple de H:Cl. Cette liaison est polarisée, ce qui signifie que les électrons du doublet *commun* sont plus attirés vers Cl que vers H et que le « nuage électronique » n'est plus symétrique comme il l'est dans Cl_2 ou dans H_2. De ce fait, les atomes portent des charges *partielles* : H est déficitaire ($\delta+$) puisqu'il voit le doublet s'éloigner (en moyenne) de lui, et Cl est au contraire excédentaire ($\delta-$) puisqu'il voit le doublet se rapprocher (en moyenne) de lui.

Si cette polarisation était, par la pensée, poussée à sa limite, alors seulement le doublet appartiendrait totalement au chlore et ne serait plus un doublet commun. Mais l'hydrogène aurait ainsi perdu l'électron qu'il avait engagé dans le doublet, et qui aurait été « récupéré » par le chlore; le bilan serait donc simplement, par rapport aux deux atomes Cl et H initiaux, le passage de l'électron de H dans la couche externe du chlore et il se serait formé alors deux ions H^+ et Cl^- : il ne s'agirait plus d'une covalence.

2.16
2.8

C'est vrai, mais (comme d'habitude) en êtes-vous absolument certain(e), pour des raisons précises que vous sauriez expliquer?

Le mieux est de situer les choses sur un diagramme.



L'énergie de formation d'un composé est définie comme l'énergie dégagée par la réaction (le plus souvent hypothétique) de formation de ce composé à partir des éléments qui le constituent. Cette énergie peut être mesurée expérimentalement (voir un cours de Thermochimie) et elle peut être calculée a priori par addition des *énergies de liaison* associées à la formation de chacune des liaisons apparaissant dans la formule développée du composé (la valeur de ces énergies de liaison se trouve dans la littérature chimique).

Dans le cas du benzène, par exemple, on peut calculer l'énergie de formation pour trois liaisons C—C, trois liaisons C=C et six liaisons C—H; on obtient ainsi l'énergie qui serait dégagée par la formation d'une molécule

qui aurait effectivement la formule correspondante (énergie ① dans le diagramme).

La délocalisation des électrons π du benzène entraîne une stabilisation qui est un abaissement de l'énergie interne de la molécule; le benzène réel se trouve donc plus bas dans un diagramme d'énergie que la molécule « théorique » à trois doubles liaisons. L'énergie de formation réelle est ② et la différence ③ représente l'énergie de résonance.

La combustion est encore une réaction exothermique et le système formé par les produits de combustion se trouve donc encore plus bas dans le diagramme d'énergie (l'énergie dégagée n'est plus « dans » le système). Il est clair que l'énergie de combusion réelle ④ est inférieure à celle ⑤ de la molécule hypothétique à trois doubles liaisons.

Ce raisonnement suppose que la formation du composé est (serait) une réaction exothermique. Il existe des molécules dont la formation à partir des éléments est (serait) une réaction endothermique.

Que deviennent alors le schéma et les conclusions ci-dessus?

⇨ 2.27

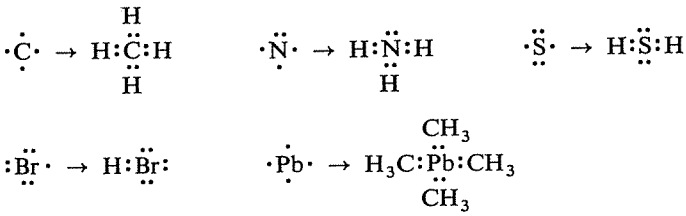
2.17
2.2

Votre choix est le bon, mais pourriez-vous donner des exemples précis?

Le cas de l'hydrogène, qui ne possède jamais plus de deux électrons dans ses composés, suffirait à ôter sa généralité à l'affirmation proposée, mais les exemples de composés covalents dans lesquels un autre atome ne possède pas huit électrons périphériques ne manquent pas.

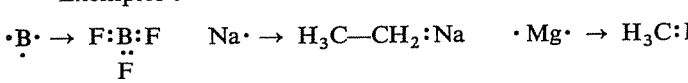
Pratiquement, seuls les éléments possédant au moins quatre électrons périphériques (colonnes 14 à 17 de la classification périodique) complètent ce nombre à huit en formant des liaisons covalentes.

Exemples :



Les éléments qui possèdent 1, 2 ou 3 électrons périphériques (colonnes 1 à 13 de la classification périodique) ne peuvent évidemment pas parvenir à 8 électrons périphériques par la formation de covalences qui, au maximum, doublera le nombre initial de leurs électrons.

Exemples :

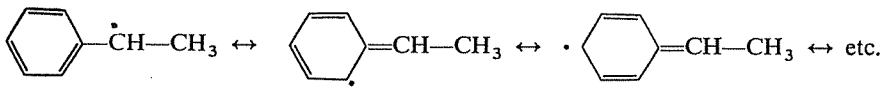


2.18 **2.6**

Vous n'avez raison que pour deux de ces molécules; l'une des trois possède des électrons délocalisés (mais peut-être ne figurent-ils pas explicitement dans la formule telle qu'elle est écrite ?).

2.19 **2.10**

Non, car le radical figurant dans la colonne de gauche a deux raisons d'être le plus stable : il est secondaire alors que l'autre est primaire, et surtout il a une structure résonnante. L'électron impair est en effet conjugué avec les doubles liaisons du cycle et délocalisé :



2.20 **2.8**

Si vous avez vraiment bien compris ce qui précède, et si vous possédez quelques notions de base en thermodynamique, vous devez ici répondre « non ».

Bien au contraire, en ce cas une réaction est toujours défavorisée et se produit plus difficilement (d'où une moindre réactivité de tels composés, du cycle benzénique par exemple, qui est simplement un autre aspect de la stabilisation déjà mentionnée).

Une réaction est en effet d'autant plus facile qu'elle libère une plus grande énergie, ou qu'elle en exige moins. L'existence d'une énergie de résonance pour le composé initial intervient toujours dans le sens défavorable : elle se retranche de l'énergie produite par une réaction exothermique et elle s'ajoute à l'énergie nécessaire à une réaction endothermique.

2.21 **2.2**

Cette affirmation est exacte, et c'est la définition même de la liaison covalente : deux atomes mettent en commun deux électrons impairs occupant seuls chacun une orbitale atomique, pour constituer un doublet commun (électrons « appariés » par leurs spins opposés), occupant désormais une orbitale moléculaire « englobant » les deux noyaux.

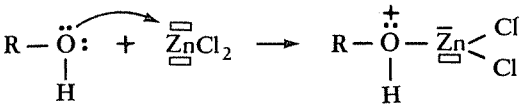
2.22 **2.11**

Toutes les entités indiquées comme nucléophiles le sont, disposant toutes de doublets libres ou d'électrons π.

Il y a, par contre, trois « intrus » dans la liste des électrophiles. Les avez-vous trouvés ?

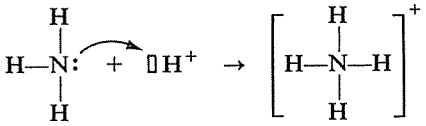
L'ammoniac, dans lequel N porte un doublet libre, est nucléophile. De même, l'ion hydrure H^- ne peut évidemment pas accepter des électrons supplémentaires. Enfin l'isobutane n'a aucun caractère marqué, ni électrophile ni nucléophile, ne comportant ni électrons libres, ni orbitales vacantes, ni sites déficitaires ou excédentaires en densité électronique.

Les trois autres entités sont effectivement électrophiles; $ZnCl_2$ l'est par la présence de deux orbitales vacantes sur Zn, utilisées par exemple dans une réaction comme la suivante :



Ce n'est pas parce que NH_4^+ est un ion que sa structure électronique n'est pas covalente. **2.23**

Reconstituons sa formation à partir de l'ammoniac NH_3 placé en milieu acide : dans $\ddot{N}H_3$, l'azote (qui possède originellement cinq électrons périphériques) possède un doublet libre; celui-ci confère à la molécule son caractère basique (selon Brönsted) et lui permet de fixer un proton cédé par un acide : **2.1**



Ainsi se forme l'ion ammonium, dans lequel les quatre liaisons N—H sont covalentes et indiscernables, bien que l'une d'elles soit formée de deux électrons fournis par N alors que les trois autres comportent un électron de N et un électron de H.

L'ensemble est obligatoirement porteur de la charge + apportée par H^+ et qui ne peut « disparaître »; c'est l'azote qui en est le siège puisqu'il a partagé un doublet dont il avait auparavant la « pleine propriété » et se trouve donc déficitaire.

Attention! L'effet d'un substituant donné, le chlore en l'occurrence, n'est pas le même dans toutes les situations. **2.24**

Le chlore est attracteur d'électrons et, autant il stabiliserait un carbone porteur d'une charge −, autant il exerce un effet défavorable à la stabilité d'un carbocation, en accentuant encore plus le déficit du carbone, donc en augmentant sa charge effective. **2.10**

Il en irait, bien entendu, tout autrement si les doublets libres du chlore étaient conjugués avec l'orbitale vacante du carbocation, comme dans $Cl—\overset{+}{C}H—CH_3$; l'énergie de résonance stabiliserait cette structure plus que l'effet inductif ne la « déstabiliserait » (analogie avec le carbocation D, cf. 2.55).

2.25
2.12 A

C'est exact.

Un acide de Brönsted qui perd son proton devient, par définition, une base et chaque acide possède donc sa base conjuguée :

$$\underset{\text{acide}}{A{-}H} \rightleftarrows \underset{\text{base}}{A^-} + H^+$$

L'acidité ou la basicité selon Lewis se définit par la présence d'une orbitale vide ou d'un doublet libre, respectivement. Lorsqu'un acide de Lewis, par exemple, fonctionne comme tel, il ne possède plus d'orbitale vide mais il ne possède pas nécessairement pour autant un doublet libre. Son orbitale vacante sert à recevoir un doublet libre porté par une base, mais ce doublet devient doublet commun dans le composé formé, qui n'est donc pas devenu une base :

$$\underset{\text{acide}}{A\,\square} + \underset{\text{base}}{:B} \rightleftarrows A{:}B$$

En d'autres termes, il n'existerait de couples acide-base selon Lewis que s'il existait des « échanges de doublets », ceux-ci quittant un atome pour aller sur un autre, comme il existe des échanges de protons.

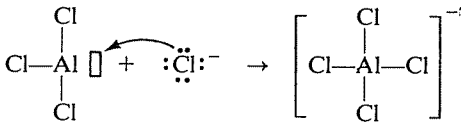
2.26
2.1

Sans doute avez-vous été trompé(e) par la présence d'une charge mais les quatre liaisons de cet ion sont covalentes, en ce sens qu'elles comportent la mise en commun d'un doublet entre Al et Cl.

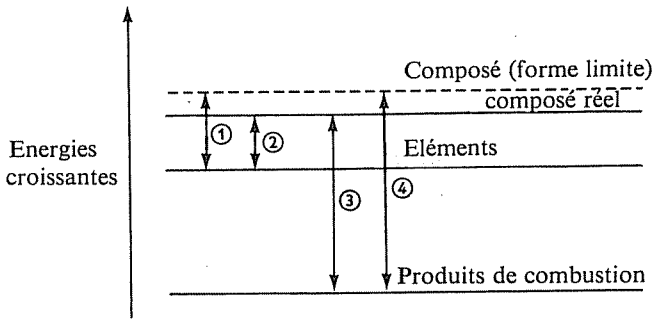
Recherchez les structures électroniques de Al et de Cl, et essayez de « rebâtir » cet ion.

Trois des liaisons ne posent aucun problème quant à leur origine : Al possède trois électrons périphériques, grâce auxquels il forme normalement trois covalences avec trois atomes de chlore.

Pour former un ion $AlCl_4^-$, le chlorure d'aluminium doit s'unir à un ion Cl^-, et il ne peut s'agir que d'une liaison de coordinence formée entre l'orbitale vacante que possède $AlCl_3$ et un doublet libre de Cl^-. Dans l'ion $AlCl_4^-$ les quatre liaisons aluminium-chlore sont cependant, en définitive, indiscernables.



2.27
2.16



La formation d'un tel composé serait moins endothermique, du fait de la résonance dont il est le siège (② au lieu de ①), mais sa combustion serait, comme dans le cas précédent, moins exothermique (③ au lieu de ④).

2.28
2.4B

C'est inexact.

Deux atomes d'un même élément ont évidemment la même électronégativité et, *dans un corps simple* (chlore, hydrogène, diamant, ...) les liaisons ne sont pas polarisées.

Mais *dans un corps composé* l'environnement d'une liaison entre deux atomes du même élément peut exercer une influence se traduisant par une polarisation; c'est l'effet inductif.

Exemples : Dans l'éthane $H_3C—CH_3$, comme dans l'hexachloroéthane $Cl_3C—CCl_3$, la liaison C—C n'est pas polarisée, les effets éventuels de l'environnement s'annulant par simple raison de symétrie. Dans le chlorure d'éthyle $H_3C—CH_2Cl$, la liaison C—C est par contre polarisée par l'effet inductif du chlore

$$\overbrace{H_3C \rightarrow CH_2}^{\delta+} \rightarrow \overset{\delta-}{Cl}$$

La charge $\delta-$ du chlore est égale en valeur absolue à la charge $\delta+$ portée par l'ensemble du groupe éthyle qui constitue le reste de la molécule, mais, au sein de celui-ci, la liaison C—C est rendue dissymétrique par l'effet inductif-attractif du chlore.

2.29
2.6

Très bien. Ce sont effectivement B, F et G qui ne permettent aucune résonance. Avant de poursuivre, essayez (si ce n'est déjà fait) de formuler avec *clarté* et *précision* la raison pour laquelle il en est ainsi.

La résonance n'est possible que dans une structure conjuguée comportant :

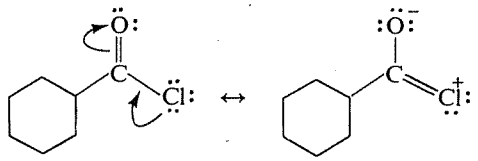
— soit deux doubles liaisons

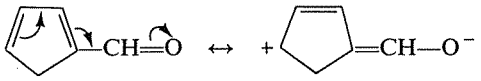
— soit une double liaison et un doublet libre

— soit encore une orbitale vide et un doublet π ou libre séparés par *une* double liaison.

Dans B, les deux doubles liaisons sont séparées par *deux* liaisons simples; dans F les deux doubles liaisons sont adjacentes; dans G, malgré la charge + l'azote n'a pas d'orbitale vacante (il a huit électrons autour de lui, voyez 2.23).

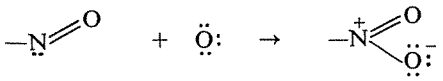
Il reste maintenant à expliciter les formes limites possibles pour les autres molécules :

A) 

C) 

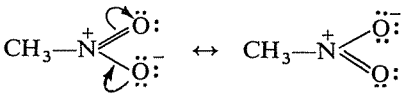
D) $\overset{+}{C}H_2—CH=CH—CH_3 \leftrightarrow CH_2=CH—\overset{+}{C}H—CH_3$

E) La structure du groupe « nitro » appelle préalablement une explication : le groupe « nitroso » —N=O comporte un atome d'azote normalement trivalent et porteur d'un doublet libre; sur ce doublet peut venir se fixer par coordinence un atome d'oxygène dont les six électrons périphériques se seraient disposés en trois doublets, laissant ainsi une orbitale vacante :



La formation de cette coordinence entraîne l'apparition de deux charges opposées sur l'azote et sur l'oxygène, pour la même raison que dans le composé $F_3\bar{B}—\overset{+}{N}H_3$ déjà rencontré (cf. 2.38).

Mis à part la présence de ces deux charges, la structure électronique du groupe nitro est donc la même que celle du groupe —C(=O)—Cl: dans le composé A :



Il en résulte notamment que les deux oxygènes sont indiscernables dans le groupe nitro.

STOP Vous avez raison, cette affirmation est en effet inexacte. Pouvez-vous donner des exemples? **2.30** **2.9**

La seule règle absolue en ce domaine est celle de la conservation des charges.

Si la rupture hétérolytique affecte une molécule, c'est-à-dire un ensemble neutre, les deux fragments formés sont nécessairement chargés, et de signe contraire puisque globalement la somme des charges qu'ils portent doit être nulle.

Mais, si la rupture se produit dans un ion, elle produit des fragments dont la charge totale est égale à celle de l'ion initial; très fréquemment il s'agit alors d'une molécule neutre et d'un nouvel ion de même signe que l'ion initial.

Vous devez donc pouvoir compléter le tableau suivant (valable aussi dans le sens inverse) :

molécule → anion + ...
cation → cation + ...
anion → dianion + ...
anion → molécule + ...
molécule + anion → anion + ...

⇨ 2.46

Il faudrait remplacer « hydrogène» par « proton » dans cette affirmation pour qu'elle soit exacte. **2.31** **2.12 D**

Un hydrogène peut en effet être échangé sous la forme H^- (ion hydrure), comme dans la réaction suivante :

$$Li^+H^- + CH_3{-}CH{=}O \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}O^- + Li^+$$

Mais un échange de proton est toujours, par définition, une réaction acido-basique (au sens de Brönsted), correspondant au schéma :

$$\underset{\text{acide}}{A{-}H} + \underset{\text{base}}{:B} \rightleftarrows \underset{\text{base}}{A:} + \underset{\text{acide}}{B{-}H}$$

Non, c'est exact (si l'on excepte les liaisons « de faible énergie », du type liaison-hydrogène). **2.32** **2.2**

La formation d'une covalence s'accompagne de la libération d'une « énergie de liaison » importante (C—H : 414 kJ/mole; O—H : 460 kJ/mole; C—C : 343 kJ/mole), et la rupture de la liaison nécessite que cette énergie soit « rendue ».

A titre d'exemple, les hydrocarbures saturés (exclusivement des liaisons C—C et C—H) ne se décomposent thermiquement qu'à des températures de l'ordre de 600°.

2.33
2.7

Vous devez avoir trouvé deux erreurs d'importance... Il est encore temps de réfléchir si vous en avez trouvé un nombre différent.

La première incorrection réside dans le mot « existe ». Les formes limites, ou formes mésomères, que l'on peut écrire à propos de certaines structures n'ont aucune existence réelle. La molécule réelle a *une* structure, comportant une certaine répartition de la présence des électrons, y compris les électrons délocalisés, et l'écriture de plusieurs formes limites n'est qu'un procédé (un artifice) pour décrire une situation dont les formules classiques ne peuvent rendre compte.

La structure *unique* de la molécule est une moyenne (on dit aussi un hybride) entre ces diverses formules, que l'on écrit en suivant certaines règles et qui «n'existent » que sur le papier.

Seconde erreur : l'énergie de résonance vient en *déduction* de l'énergie interne de la molécule, sinon il n'y correspondrait pas une stabilisation. Un système est en effet d'autant plus stable que son énergie est plus faible (pensez à des analogies mécaniques).

2.34
2.5

C'est exact.

Ces deux structures ne représentent pas des formes mésomères, contrairement aux formules A, C et D.

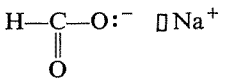
Deux formes mésomères, ou « résonnantes » sont caractérisées par le fait que seule la localisation de certains électrons (π, n) y diffère, et que l'ordre d'enchaînement des atomes y est identique.

A, C et D répondent à ces critères, mais dans B un hydrogène change de place d'une structure à l'autre. Il s'agit de deux formes isomères et plus précisément, en ce cas, tautomères car il existe un équilibre de transformation réciproque entre ces deux molécules, qui existent donc réellement et individuellement (ce qui n'est pas le cas de formes mésomères).

2.35
2.1

C'est exact.

La présence des charges démontre que le sodium a perdu son électron périphérique et que l'oxygène en possède un supplémentaire, de sorte que la structure électronique autour de ces deux éléments est la suivante :

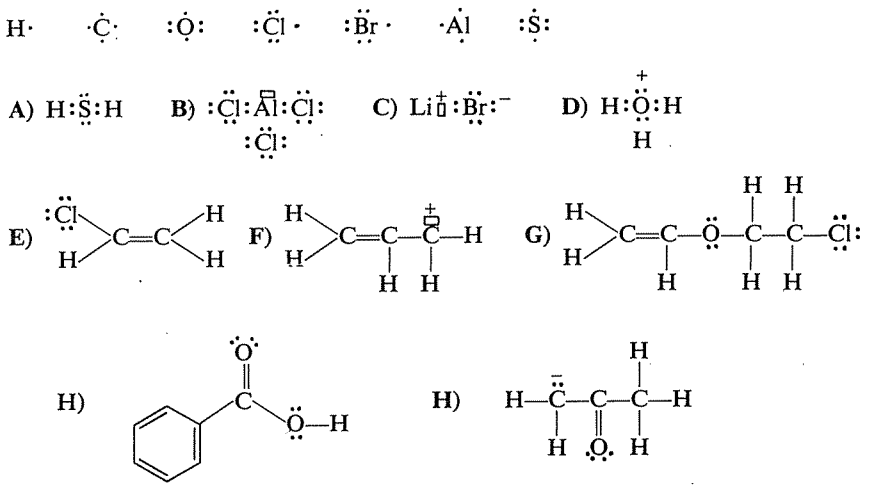


Il ne peut donc y avoir aucun électron commun entre O et Na, et c'est la raison pour laquelle il ne figure pas de tiret entre eux.

2.36
2.3

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
σ	4	6	–	6	10	14	24	30	16
π	–	–	–	–	2	2	2	8	2
n	4	18	8	2	6	–	10	8	6
orbitales vacantes	–	1	1	–	–	1	–	–	–

Ces « décomptes » s'établissent facilement en prenant pour base de départ la structure électronique de chaque élément :



2.37
2.12F

C'est le contraire!

Il existe entre un acide et sa base conjuguée un équilibre, c'est-à-dire qu'ils se transforment réciproquement l'un en l'autre par une réaction réversible :

$$\underset{\text{acide}}{AH} \rightleftarrows \underset{\text{base}}{A^-} + H^+$$

Or un tel équilibre « penche » toujours en faveur du composé le plus stable, qui tend à être le constituant principal dans le mélange « en équilibre » (c'est une loi générale des équilibres chimiques; en termes plus savants la constante d'équilibre est liée à l'enthalpie libre de réaction, qui mesure la différence de stabilité entre les états initial et final, par la relation que vous devez connaître par ailleurs : $\Delta G^\circ = -RT \log K$).

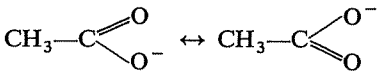
Si la base conjuguée A^- est très stable, l'équilibre est très déplacé vers la droite, c'est-à-dire que le mélange en équilibre AH/A^- contient beaucoup d'ions A^- et peu de molécules AH. Il reviendrait alors exactement au même de dire que l'acide AH est très dissocié, et qu'il est donc *fort*.

Exemple : pourquoi $CH_3—CO_2H$ est-il un acide plus fort que $CH_3—CH_2OH$?

Deux facteurs facilitent le départ du proton dans $CH_3—CO_2H$:

— l'effet inductif-attractif du second oxygène,

— la stabilisation par résonance de l'ion $CH_3—CO_2^-$, base conjuguée de $CH_3—CO_2H$:



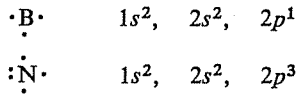
(il existe aussi une possibilité de résonance dans la molécule $CH_3—CO_2H$, mais la symétrie des deux formes limites de l'ion accroît très notablement la valeur de son énergie de résonance).

2.38

2.1 STOP

Vous faites erreur, car ce composé est entièrement covalent, bien que l'on y voie deux atomes porteurs de charges de signe contraire liés l'un à l'autre.

Le mieux est de repartir de la structure électronique de N et de B, que vous allez retrouver à partir de leur place dans la classification périodique.

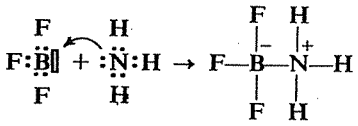


$1s^2,\ 2s^2,\ 2p^1$

$1s^2,\ 2s^2,\ 2p^3$

Ces deux éléments sont donc trivalents et forment respectivement avec F et H les composés BF_3 et NH_3, mais le premier dispose d'une orbitale vacante et le second possède un doublet libre :

Un composé provenant de la combinaison de BF_3 et de NH_3 résulte donc de la mise en commun entre B et N du doublet libre de N, selon un schéma « donneur-accepteur » ou de « coordinence » (On dit aussi, au sens de Lewis, que NH_3 est une base et BF_3 un acide).



Bien que cette nouvelle liaison soit donc de nature covalente, il apparaît des charges : le doublet libre qui était propre à l'azote se trouve en effet maintenant partagé entre N et B, de sorte que l'azote a perdu l'équivalent

en densité électronique d'un électron, et le bore a gagné l'équivalent de ce que l'azote a perdu.

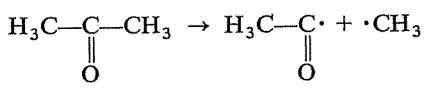
La présence d'un tiret entre N et B (alors que l'on n'en mettrait pas entre Na et Cl dans Na^+Cl^- par exemple) symbolise l'existence d'un doublet partagé.

2.39 **2.9**

Une homolyse consiste, par définition, dans le « clivage » d'un doublet de covalence, de telle sorte que chacun des fragments formés conserve l'un des électrons. Alors ?

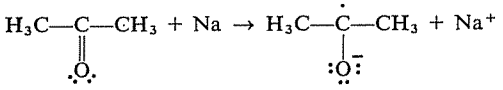
Ces deux fragments porteurs d'un électron impair sont, par définition également, des radicaux, et ils sont neutres puisque chaque atome a repris « son » électron dans le doublet.

Exemple :



N.B. Il existe des radicaux portant en outre une charge, mais ils ne résultent pas d'une simple homolyse.

Exemple :



2.40 **2.10**

C'est exact.

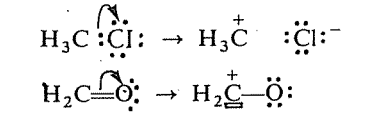
Dans le couple A, le carbocation de droite est secondaire, et plus stable que celui de gauche qui est primaire (charge plus dispersée, cf. 2.14).

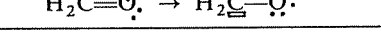
D'autre part, le chlore, attracteur d'électrons, exerce un effet favorable sur la stabilité de $\overline{C}H_2Cl$ en diminuant l'importance de la charge négative sur le carbone ; cette charge est en partie portée aussi par Cl et se trouve donc plus dispersée.

2.41 **2.9**

Si vous affirmez que cette proposition est inexacte, vous devez pouvoir indiquer un autre mode de *création* d'une orbitale vacante ; le pouvez-vous ?

Partant d'une molécule, dans laquelle les atomes ne sont entourés que de doublets électroniques, le seul moyen de créer une orbitale vacante est de retirer un doublet dans la couche externe d'un atome. Ce doublet, d'autre part, ne peut pas être purement et simplement « extrait » de la molécule et la seule possibilité est qu'au lieu d'être partagé entre les deux atomes qu'il liait il devienne doublet libre sur l'un d'eux. La liaison se trouve alors rompue et c'est, par définition, une hétérolyse :





2.42
2.4C

Affirmation exacte.

La question soulevée ici est en fait la même que la précédente. Reprenant l'exemple du chlorure d'éthyle, $H_3C—CH_2Cl$, cela revient à dire que la densité électronique autour du carbone primaire (CH_3) n'est pas déterminée seulement par la présence d'un carbone comme premier voisin (auquel cas la liaison C—C ne serait pas polarisée et le carbone primaire serait neutre), mais qu'elle est modifiée par la présence du chlore.

2.43
2.12E

L'erreur était grossière et a dû vous « sauter aux yeux » !

Une base de Lewis est un porteur de doublet libre et il est évident qu'apportant les électrons nécessaires à la formation d'une liaison elle ne peut se lier qu'avec un *accepteur* d'électrons : cation ou, plus généralement, possesseur d'une orbitale vide (ou susceptible de le devenir).

C'est donc au contraire le partenaire d'une base de Lewis qui a un comportement électrophile, la base étant nucléophile.

2.44
2.2

Il semble que vous n'ayez pas fait votre profit de l'exercice 2.1, où l'on voit des composés covalents comporter des charges sur certains atomes.

En outre, la question posée ne précisait pas qu'il s'agissait de charges entières, de sorte que toutes les liaisons polarisées viennent également en contradiction avec cette affirmation. Toutes les fois que deux atomes d'électronégativité différente sont unis par covalence, la liaison est « électroniquement dissymétrique » et ces atomes portent des charges partielles $\delta+$ et $\delta-$.

2.45
2.5

Voyez 2.13.

2.46
2.30

molécule → anion + cation

$HC{\equiv}C—MgBr \rightarrow HC{\equiv}C:^- + \overset{+}{M}gBr$

cation → cation + molécule

$CH_3—\overset{+}{C}H—CH_3 \rightarrow H^+ + CH_3—CH{=}CH_2$

anion → dianion + cation

$HOOC—CH_2—COO^- \rightarrow {}^-OOC—CH_2—COO^- + H^+$

anion → molécule + anion

$\bar{C}Cl_3 \rightarrow :CCl_2 + Cl^-$

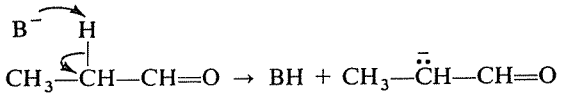
molécule + anion → anion + molécule

$CH_3—CO—CH_3 + OH^- \rightarrow CH_3—CO—CH_2^- + H_2O$

D est un anion, mais sa structure interne propre est purement covalente. Seul le cas du carbone portant la charge nécessite peut-être quelques explications. **2.47** **2.1**

Ce carbone forme trois liaisons covalentes, avec deux autres carbones et avec un hydrogène, et il porte en outre un doublet libre; il est donc entouré de huit électrons. Or, le carbone porte en tant qu'élément quatre électrons périphériques et, les trois covalences étant formées, il devrait alors être entouré de sept électrons : trois doublets de covalence et un électron impair. S'il en possède huit, c'est donc qu'il en a capté un de plus et, de ce fait, il possède une charge négative excédentaire.

Un tel anion résulte de l'arrachement d'un H^+ par une base dans l'aldéhyde correspondant :



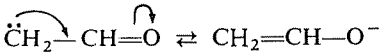
Inexact. **2.48** **2.12B**

Un acide de Brönsted est un donneur de proton (ou d'ion H^+) et la libération d'un proton exige la rupture hétérolytique de la liaison A—H dans un sens tel que le doublet reste sur A :

Une telle rupture n'est possible que si la liaison A—H est déjà plus ou moins polarisée dans le même sens, donc si A est plus électronégatif que H. C'est le cas pour de très nombreux composés (H—Cl, H_2O, NH_3, HC≡CH, CH_3—CO—CH_3, etc.) mais dans d'autres la polarisation est inverse et la rupture produit un ion hydrure H^- au lieu d'un proton. Il en est ainsi, par exemple, dans les hydrures métalliques, tels que LiH ou AlH_3.

Non, dans les deux cas le terme le plus stable est bien dans la colonne de gauche. **2.49** **2.10**

Pour B, la stabilité de $\bar{C}H_2$—CH=O est dûe à la possibilité de délocalisation électronique, inexistante dans $\bar{C}H_2$—CH_2OH :



D'autre part, le radical R-$\dot{C}$H—CH_2Br, étant secondaire, est plus stable que R—CHBr—$\dot{C}H_2$ qui est primaire.

2.50
2.9

Il est à craindre que vous n'ayez pas une idée suffisamment nette de ce qu'est une hétérolyse...

Dans ce mode de rupture, les électrons restent toujours associés en doublets, et c'est le doublet entier qui demeure sur l'un des deux fragments.

D'autre part, cette rupture peut intéresser soit une molécule (exemple : $R{-}Cl \rightarrow R^+ + Cl^-$) soit un ion (exemple : $R{-}\overset{+}{O}H_2 \rightarrow R^+ + H_2O$) ce qui revient à dire que l'entité de départ a toujours un nombre pair d'électrons. En conséquence, les deux fragments ne peuvent, eux aussi, que comporter un nombre pair d'électrons.

2.51
2.8

Le schéma et le raisonnement qui constituent la réponse à la question précédente n'ont aucune raison de n'être valables que dans le cas particulier de la combustion, et s'appliquent à toute réaction exothermique à laquelle participe la molécule en question.

2.52
2.6

Vous n'avez raison que pour l'une des molécules que vous proposez. Pensez notamment à la présence possible d'électrons non figurés explicitement dans les formules.

2.53
2.5

Ces deux formules sont bien des formes mésomères. Revoyez vos sources (cours, livre, ...) à propos de la mésomérie, puis réfléchissez à nouveau.

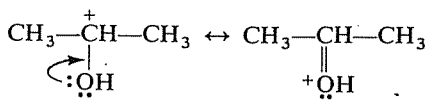
2.54
2.9

Si, l'une d'elles est inexacte. Exercez mieux votre esprit critique.

2.55
2.10

Sans doute avez-vous pensé que le cation de gauche, secondaire comme celui de droite, était « déstabilisé » par l'effet attractif de l'oxygène, qui renforcerait le déficit sur le carbone central.

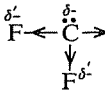
Mais n'oubliez pas que l'oxygène porte deux doublets libres qui, ici, se délocalisent sur le carbone et que cette délocalisation entraîne, comme toujours, une stabilisation importante :



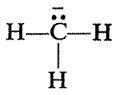
C'est inexact. **2.56** *2.4D*

S'il est vrai que, dans $\overset{-}{\underset{\cdot\cdot}{C}}H_3$ comme dans $\overset{-}{\underset{\cdot\cdot}{C}}F_3$, le carbone a le même environnement électronique (trois doublets partagés et un doublet libre), la charge réelle qu'il porte n'est cependant pas la même.

Le fluor, très électronégatif, polarise très fortement les liaisons C—F et tend à appauvrir le carbone. Dans HCF_3 le carbone porterait une charge $\delta+$ importante; ici il ne devient pas positif puisqu'il porte un électron excédentaire, mais sa charge réelle est inférieure, en valeur absolue, à -1. Bien entendu, la charge totale de l'ion reste -1, mais les fluors en portent une partie :



$(\Sigma\delta = -1)$



L'acidité selon Lewis est liée à la présence d'une orbitale vacante, et la molécule HCl n'en possède pas. Seul le proton susceptible d'être fourni par HCl serait un acide de Lewis. **2.57** *2.12C*

2e SÉRIE

Figurez explicitement les électrons et les orbitales vides constituant la couche électronique externe des atomes soulignés dans les structures suivantes (représentez les doublets partagés par des tirets, les électrons libres par des points et les orbitales vacantes par des rectangles). **2.58**

a) CH_3—$\underline{O}H$

b) $H_3\underline{O}^+$

c) $\underline{Al}H_4^-$

d) $\underline{P}H_3$

e) $\underline{O}H^-$

f) $\underline{N}O_2$

g) $\overset{+}{\underline{Cl}}$=CH—$CH_2^-$

h) $(CH_3)_4\underline{P}^+$

i) $Cl_3\underline{C}^-$

j) $\underline{Al}Cl_4^-$

k) $(CH_3)_3\underline{C}^+$

l) $\underline{Zn}Cl_2$ (moléculaire)

m) $Ph_3\overset{+}{\underline{N}}$—$CH_2^-$

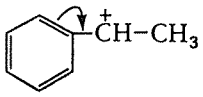
n) CH_3—$\overset{+}{\underline{O}}$(H)—$\overset{-}{\underline{Zn}}$(Cl)—Cl

⇨ 2.69

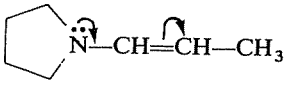
Écrivez, pour chacune des molécules et chacun des ions ci-après, une seconde forme limite, en effectuant les déplacements d'électrons indiqués par les flèches : **2.59**

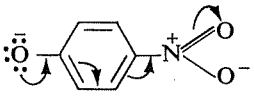
a) $CH_3—C(=O)—\ddot{N}H_2$

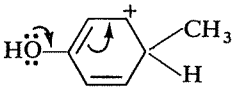
b) $CH_3—CH_2—\overset{+}{C}H—\ddot{O}H$

c) 

d) 

e) 

f) 

g) 

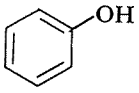
h) $CH_3—C(=O)—CH=C(OH)—CH_3$

⇨ 2.72

2.60

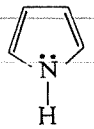
Écrivez toutes les formes limites possibles pour chacun des composés ou des ions ci-après :

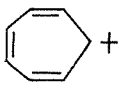
a) $Cl—CH=CH_2$

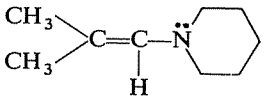
b) 

c) $CH_3—CH=CH—C(=O)—O—CH_3$

d) $H_2\overset{+}{N}=C(NH_2)_2$

e) 

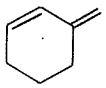
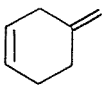
f) 

g) 

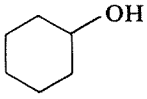
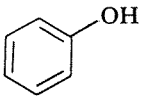
⇨ 2.71

2.61

Dans chacun des couples suivants, quel est le terme le plus stable ? A quel(s) facteur(s) doit-il sa stabilité plus grande ?

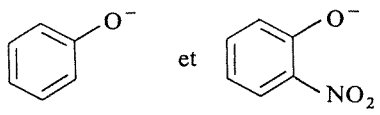
a) I  et II 

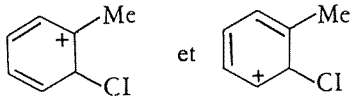
b) $H_2\bar{C}—CF_3$ et $H_2\bar{C}—CH_3$

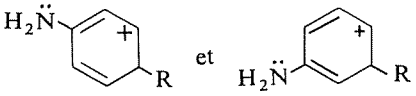
c) I  et II 

d) $\overset{+}{C}H_2—CH_2Cl$ et $CH_3—\overset{+}{C}HCl$

I II

e) 

f) 

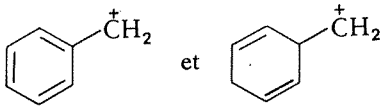
g) 

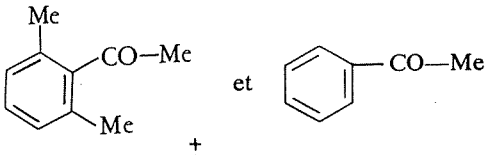
h) $CH_3—\bar{C}H—C{\equiv}N$ et $\bar{C}H_2—CH_2—C{\equiv}N$

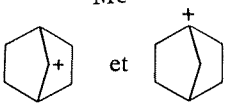
i) $Ph—\overset{+}{C}H—Ph$ et $Ph—\overset{+}{C}H_2$

I II

j) $\overset{+}{C}(CH_3)_3$ et $\overset{+}{C}(cyclohexyle)_3$

k) 

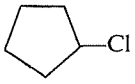
l) 

m) 

n) $Me_3\overset{+}{C}$ et $Ph_3\overset{+}{C}$

⇨ 2.70

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

a) 

b) Et—Cd—Et

c) $(CH_3)_3C—O^-$

d) $CH_3—CH—CH_2$ (O)

e) $CH_3—C(CH_3)=CH_2$

f) $CH_3—CH=CH—C(=O)—CH_3$

g) $tBu—C(=O)—\bar{C}H_2$

h) $Et—\ddot{N}(Et)—CH=$ 

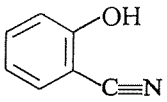
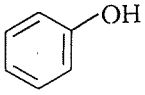
⇨ 2.73

2.63 Dans chacun des couples d'acides suivants, quel est vraisemblablement le plus fort ? Pour quelle raison ?

a) $CH_3—COOH$ et $H—COOH$

b) $ICH_2—COOH$ et $ClCH_2—COOH$

c) $CH_3—CHCl—COOH$ et $CH_2Cl—CH_2—COOH$

d)  et 

e)  et $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$

f) $CH_3{-}OH$ et $(CH_3)_3C{-}OH$

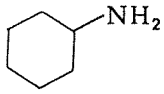
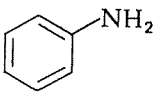
g) $CH_3{-}CO{-}CH_3$ et $CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}CH_3$

⇨ 2.75

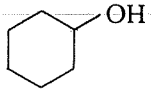
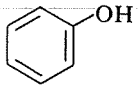
2.64 Dans chacun des couples de bases suivants, quel est vraisemblablement la plus forte ? Pour quelle raison ?

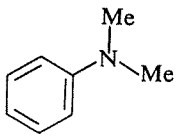
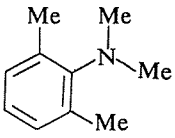
a) $CH_3{-}NH_2$ et $CH_3{-}NH{-}CH_3$

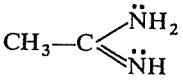
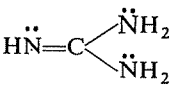
b) $(CF_3)_3\ddot{N}$ et $(CH_3)_3\ddot{N}$

c)  et 

d) $CH_3{-}COO^-$ et $ClCH_2{-}COO^-$

e)  et 

f)  et 

g)  et 

h) Et_3N et  (considérées surtout comme bases de Lewis)

⇨ 2.78

2.65 Ajoutez, dans le second membre de chaque équation, sur l'atome (ou les atomes) convenable(s), la charge (+ ou −) ou l'électron impair (•) qui devraient y apparaître.

(*Écrivez* ces équations complétées, *toutes*, avant de vous reporter à la réponse.)

a) $CH_3{-}CH{=}CH_2 + H^+ \rightarrow CH_3{-}CH{-}CH_3$

b) $CH_3{-}CH_2OH + H^+ \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}OH_2$

c) $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + Br\cdot \rightarrow CH_3{-}CH{-}CHBr{-}CH_3$

d) $CH_3—MgBr \rightarrow CH_3 + MgBr$

e) $Br\cdot + CH_4 \rightarrow CH_3 + HBr$

f) $CH_3—CH{=}O + OH^- \rightarrow CH_2—CH{=}O + H_2O$

g) $Cl_2 \xrightarrow{\text{lumière}} Cl + Cl$

h) $CH_3—CH_2—CH_2—\overset{+}{O}H_2 \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2 + H_2O$

i) $CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—OCH_3 + OH^- \rightarrow CH_3—\underset{\underset{O}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}—OCH_3$

j) $CH_3Cl + NH_3 \rightarrow CH_3NH_3 + Cl$

k) $R—NH_2 + H_2O \rightarrow R—NH_3 + OH$

l) $R_3N + R—Br \rightarrow R_4N + Br$

m) $tBuCl + Ag^+ \rightarrow tBu + AgCl$

n) $CH_3—\underset{\underset{H_3C}{|}}{\overset{+}{C}}—\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}—CH_3 \rightarrow CH_3—\underset{\underset{H_3C}{|}}{\overset{\overset{H_3C}{|}}{C}}—\underset{\underset{OH}{|}}{C}—CH_3 \rightarrow CH_3—\underset{\underset{H_3C}{|}}{\overset{\overset{H_3C}{|}}{C}}—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3 + H$

⇨ 2.77

2.66

L'éthylène et le chlorure d'hydrogène réagissent pour donner, par une réaction d'addition, du chlorure d'éthyle :

$$H_2C{=}CH_2 + HCl \rightarrow H_3C—CH_2Cl$$

Il existe des preuves expérimentales que cette réaction s'effectue en deux étapes.

1) Essayez d'imaginer un mécanisme vraisemblable pour cette addition (demandez-vous, pour commencer, selon quel mode la molécule HCl peut se scinder, puis lequel des deux fragments formés attaque le plus vraisemblablement l'éthylène).

⇨ 2.76

2) La même réaction, effectuée sur l'isobutène, peut conduire à deux produits différents :

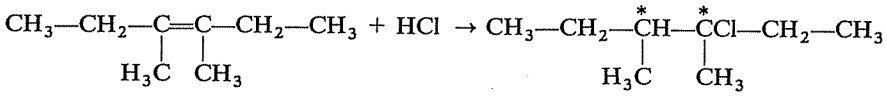
$$H_3C—\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH_2 + HCl \rightarrow H_3C—\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}Cl—CH_3 \quad \textbf{(A)}$$

$$H_3C—\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}H—CH_2Cl \quad \textbf{(B)}$$

On observe cependant la formation préférentielle du produit A. Pouvez-vous proposer une explication de ce fait ?

⇨ 2.82

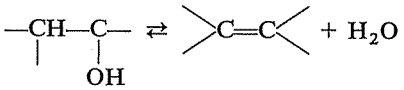
3) L'addition de HCl sur le diméthyl-3,4 hexène-3 (ci-dessous) conduit à un dérivé chloré qui contient deux carbones asymétriques



A votre avis, le dérivé obtenu présentera-t-il ou non une activité optique ?

⇨ 2.86

2.67 La déshydratation d'un alcool, selon le bilan schématique

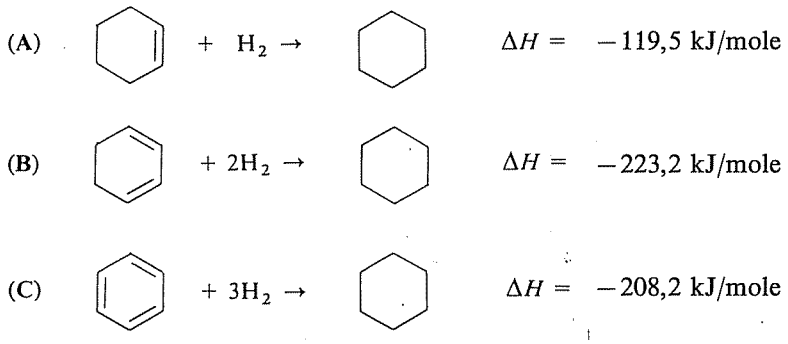


n'a pratiquement lieu qu'en milieu acide (par exemple : chauffage de l'alcool en présence d'acide sulfurique). Cependant l'acide présent n'est pas consommé, ainsi que le démontre un dosage effectué avant et après la réaction; on dit que l'acide « catalyse » la réaction. Enfin, on obtient le même résultat avec un grand nombre d'acides différents.

En recherchant simplement les éventualités les plus probables, essayez d'imaginer un mécanisme réactionnel complet pour cette réaction, qui comprend trois étapes. Prenez, par exemple, l'alcool isopropylique $CH_3—CHOH—CH_3$, dont la déshydratation donne du propène $CH_3—CH=CH_2$.

⇨ 2.79

2.68 Les réactions d'hydrogénation du cyclohexène (A), du cyclohexadiène-1,3 (B) et du benzène (C), pour donner dans les trois cas du cyclohexane, sont toutes trois exothermiques. Leurs enthalpies sont les suivantes :



1) On pourrait s'attendre à une additivité des enthalpies de réaction en fonction du nombre de doubles liaisons (cette additivité se vérifie pour le

cyclohexadiène-1,4

dont l'enthalpie d'hydrogénation est le double de celle du cyclohexène).

Comment expliquer les écarts constatés? Quelle est leur signification physique?

⇨ 2.84

2) En prenant le niveau d'énergie du cyclohexane comme référence, situez les niveaux relatifs, « théoriques » et réels, du cyclohexène, du cyclohexadiène-1,3 et du benzène, sur un diagramme analogue à celui qui a été utilisé en 2.16.

⇨ 2.88

3) Calculez l'enthalpie de la réaction (non réalisable)

$$\text{Benzène} + H_2 \rightarrow \text{Cyclohexadiène-1,3}$$

⇨ 2.85

4) L'enthalpie de formation du benzène, c'est-à-dire l'enthalpie de la réaction hypothétique

$$6\,C + 3\,H_2 \rightarrow C_6H_6$$

peut être calculée a priori, par addition des enthalpies de liaisons (trois liaisons C—C, trois liaisons C=C, six liaisons C—H); elle est alors trouvée égale à −5338 kJ/mole. Combien doit-on s'attendre à trouver expérimentalement (à partir de la mesure de l'enthalpie de combustion du benzène)?

⇨ 2.85

RÉPONSES

2.69
2.58

a) $H_3C—\ddot{\underset{..}{O}}—H$

b) $H—\overset{+}{\ddot{O}}(H)—H$

c) $H—\overset{H}{\overset{|}{Al}}(H)—H$ (H, H)

d) $H—\ddot{\underset{..}{P}}(H)—H$

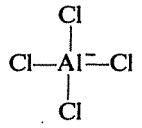
e) $:\ddot{\underset{..}{O}}^{-}—H$

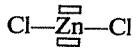
f) $O—\overset{+}{N}(\underline{\ })=O$

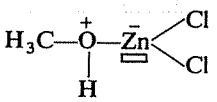
g) $:\overset{+}{\underset{..}{Cl}}=CH—\ddot{C}H_2$

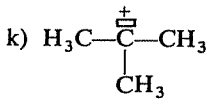
h) $(H_3C)_2\overset{+}{P}(CH_3)_2$

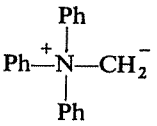
i) $Cl—\ddot{C}(Cl)—Cl$

j) 

l) 

n) 

k) 

m) 

En examinant l'ensemble de ces structures, essayez de déterminer s'il y a des relations (et lesquelles) entre la présence ou l'absence d'un doublet libre ou d'une orbitale vacante et celle d'une charge négative ou positive d'autre part.

⇨ 2.74

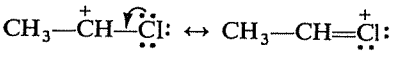
2.70
2.61

a) C'est I, car il est conjugué, alors que II ne l'est pas.

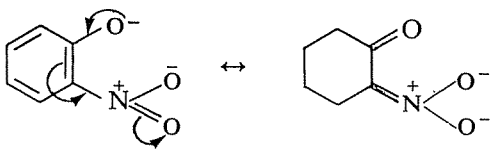
b) C'est I, par suite de l'effet inductif-attractif du fluor qui diminue (en la dispersant) la charge portée par le carbone (cf. 2.56 ; ici l'effet du fluor est plus faible à cause de la distance accrue, mais il est de même nature).

c) C'est II, par suite de la conjugaison des doublets libres portés par l'hydroxyle avec le cycle benzénique.

d) C'est II, malgré l'effet inductif-attractif défavorable du chlore, car il existe une possibilité de délocalisation (conjugaison) inexistante dans I :

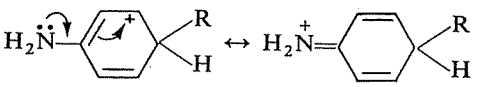


e) C'est II, car le groupe $—NO_2$ participe à la conjugaison et le « domaine » offert à la délocalisation des électrons se trouve accru



f) C'est I, car la charge + est localisée sur un carbone tertiaire (cf. 2.14).

g) C'est I, dans lequel le doublet libre de l'azote peut participer à la délocalisation de la charge + ; pour II, on ne peut écrire aucune forme limite dans laquelle la charge se trouverait sur l'azote :



, etc.

h) C'est I car, contrairement à II, il présente une structure conjuguée :

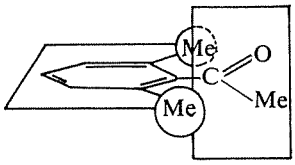
$$CH_3—\bar{C}H—C\equiv N \leftrightarrow CH_3—CH=C=\bar{N}$$

i) C'est I, par suite de la plus grande extension du système conjugué (on peut écrire sept formes limites avec des localisations différentes de la charge +).

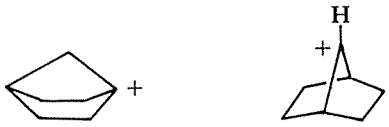
j) Ces deux carbocations sont tertiaires, mais le second est plus stable pour une raison stérique : les groupes cyclohexyles sont beaucoup plus encombrants que des groupes méthyles. Il en résulte, en effet, que lors de la formation de II (passage d'un angle valentiel de 109,5° à un angle de 120°), la « décompression stérique » a été plus grande que pour I et qu'inversement la réaction de II avec un nucléophile sera plus difficile que celle de I, puisqu'elle s'accompagnera d'une « recompression » (retour à la structure tétraédrique) plus sévère.

k) C'est I, qui est conjugué alors que II ne l'est pas.

l) C'est II, dans lequel le groupe $>C=O$ peut librement se trouver coplanaire avec le cycle benzénique, condition nécessaire à sa conjugaison effective avec ce dernier. Dans I, l'encombrement créé par les deux groupes méthyles portés par le cycle gêne l'établissement de cette coplanéité, le groupe —CO—Me tendant alors à se situer dans un plan perpendiculaire à celui du cycle :



m) I est plus stable que II, encore pour une raison stérique : dans II la planéité normale des trois liaisons issues du carbone portant la charge + est impossible, compte tenu de la rigidité générale de cette structure (cf. 1.33). Dans I, au contraire, rien n'entrave cette planéité :

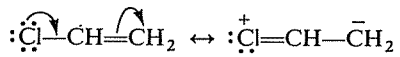


n) Ces deux carbocations sont tertiaires, mais II présente une structure résonnante et il est donc plus stable.

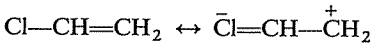
---

a) Il s'agit de décrire par la mésomérie une molécule dans laquelle les électrons libres du chlore et les électrons π de la double liaison sont conjugués et délocalisés, de sorte que la liaison « simple » Cl—C est en fait « partiellement double ». **2.71** **2.60**

Il faut donc associer la formule Cl—CH=CH_2, où cette liaison est simple, et une seconde formule dans laquelle elle sera double. Pour rendre double cette liaison, il faut « emprunter » des électrons dans son voisinage, par exemple déplacer un doublet libre du chlore et reporter le doublet π sur le dernier carbone, de façon à respecter la valence du carbone portant le chlore :



On aurait pu penser à amener plutôt les électrons π sur la liaison Cl—C, ce qui conduirait à une troisième forme limite :

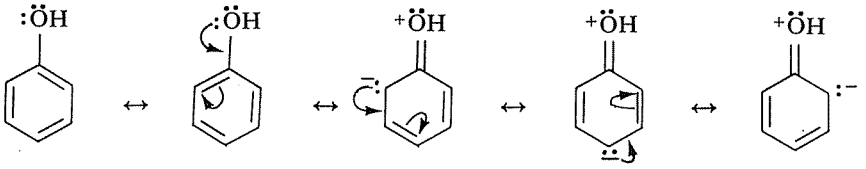


Pensez-vous que cette structure puisse être raisonnablement envisagée ?

⇨ 2.80

b) Dans cette molécule, le phénol, les électrons libres de l'oxygène et les électrons π du cycle sont délocalisés sur l'ensemble des liaisons, sauf O—H. Une difficulté se présente pour appliquer le procédé de la mésomérie, du fait que la molécule est cyclique et que les électrons ne peuvent y être déplacés d'une extrémité à l'autre.

On peut d'abord exprimer un aspect partiel de la réalité en traduisant la délocalisation propre au cycle benzénique (formes limites A et B).

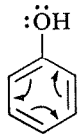


A **B** **C** **D** **E**

Pour ce qui est de l'interaction entre le groupe OH et le cycle, on l'exprimera en prenant en compte une ou plusieurs formes limites où la liaison cycle-oxygène serait double. On ne peut envisager d'« apporter » sur cette liaison un doublet du cycle, car l'oxygène n'a pas d'orbitale vide et aurait alors dix électrons périphériques. Il reste donc une seule possibilité : déplacer un doublet libre de l'oxygène et, consécutivement, un doublet π du cycle (sinon, c'est le carbone portant le groupe OH qui aurait dix électrons périphériques). Ainsi obtient-on la forme limite C.

Le carbone qui, dans cette forme limite C, porte la charge — dispose d'un doublet libre, conjugué avec la double liaison suivante dans le cycle; par un processus formellement analogue au précédent on parvient à la forme limite D, puis E.

On a l'habitude de résumer tous ces déplacements d'électrons sur un seul schéma

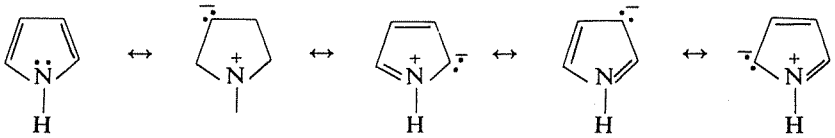


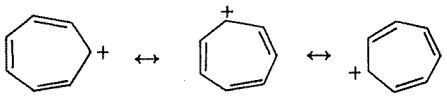
Les autres cas ne devraient pas vous poser de véritables difficultés, compte tenu des commentaires dont vous disposez (ci-dessus) et des explications déjà fournies à l'occasion de diverses questions de ce chapitre.

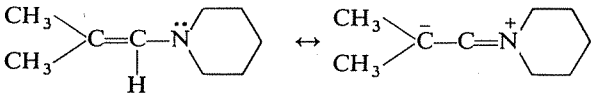
c) $CH_3—CH=CH—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—O—CH_3 \leftrightarrow CH_3—\overset{+}{C}H—CH=\underset{\underset{O^-}{|}}{C}—\ddot{O}—CH_3 \leftrightarrow$

$CH_3—CH=CH—\underset{\underset{O^-}{|}}{C}=\overset{+}{O}—CH_3$

d) $H_2\overset{+}{N}=C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} \leftrightarrow H_2N—C\begin{matrix}\overset{+}{N}H_2\\NH_2\end{matrix} \leftrightarrow H_2N—C\begin{matrix}NH_2\\\overset{+}{N}H_2\end{matrix}$

e) 

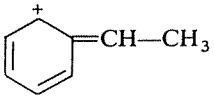
f)  etc. (La charge + peut apparaître successivement sur chacun des sept carbones)

g) 

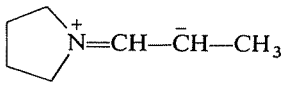
2.72
2.59

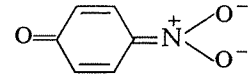
a) $CH_3—\underset{\underset{O^-}{|}}{C}=\overset{+}{N}H_2$

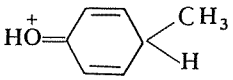
b) $CH_3—CH_2—CH=\overset{+}{O}H$

c) 

d) 

e) 

f) 

g) 

h) $CH_3—\underset{\underset{O^-}{|}}{C}=CH—\underset{\underset{{}^+OH}{\|}}{C}—CH_3$

La seule difficulté, que vous avez peut-être éprouvée, résidait dans l'apparition ou la disparition des charges.

Rappelez-vous que :

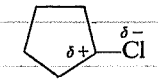
— Si un doublet libre devient doublet partagé, l'atome qui le portait voit sa charge augmenter de 1 en valeur algébrique (un atome neutre devient porteur d'une charge +1, un atome qui portait une charge −1 devient neutre). Il en est de même si un doublet partagé « quitte » un atome, du fait de la migration d'une liaison π par exemple.

— Si un doublet partagé devient doublet libre, l'atome qui le « reçoit » voit sa charge diminuer de 1 en valeur algébrique (un atome neutre devient négatif, un atome portant une charge +1 devient neutre).

Vérifiez l'application de ces « règles » dans les exemples proposés.

2.73
2.62

La question posée revenait à identifier les sites déficitaires ou les orbitales vacantes (sites électrophiles) et les sites excédentaires ou les doublets libres (sites nucléophiles).

a) 

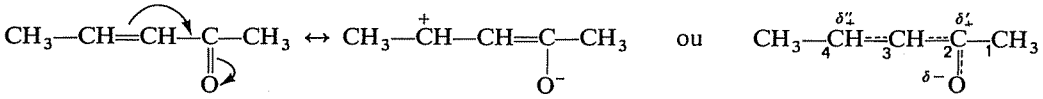
b) $CH_3—\overset{\delta'-}{C}H_2—\overset{\delta+}{C}d—\overset{\delta'-}{C}H_2—CH_3$

c) Il y a un site nucléophile évident : l'oxygène.

d) $CH_3—\overset{\delta'+}{C}H—\overset{\delta''+}{C}H_2$ (O$^{\delta-}$)

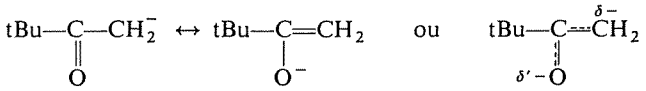
e) La double liaison, par la présence d'un doublet π relativement disponible, est un site nucléophile. Toutefois, lors d'une attaque électrophile sur la double liaison, c'est en définitive avec l'un des deux carbones éthyléniques que le réactif se liera, et on peut se demander avec lequel; cela revient à déterminer lequel de ces deux carbones est *le plus* nucléophile, et cette discussion sera introduite dans l'exercice 2.66.

f) Le carbone lié à l'oxygène est déficitaire et électrophile, par suite de la différence d'électronégativité entre C et O; d'autre part, l'effet mésomère dans le système conjugué crée un déficit à l'extrémité de ce système opposée à l'oxygène :

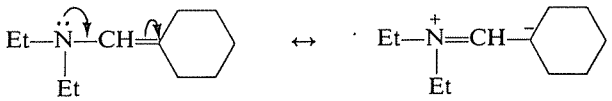


Il y a donc dans cette molécule deux sites électrophiles (les carbones 2 et 4) et un site nucléophile (l'oxygène).

g) Ce carbanion est le siège d'une résonance, dont l'effet est de délocaliser la charge $-$; le caractère nucléophile dû à la présence de cette charge est donc réparti entre le carbone terminal et l'oxygène :



h) Le doublet libre sur l'azote constitue un site nucléophile, mais la conjugaison de ce doublet avec la double liaison crée un second site nucléophile sur le carbone du cycle qui porte la chaîne :



Il n'y a aucune correspondance systématique entre ces caractéristiques; vous pouvez constater, du reste, que dans la série de structures proposées à votre réflexion, les huit types possibles de situation se rencontrent : **2.74** **2.69**

— doublet libre et charge négative (e et i)
— doublet libre et aucune charge (a et d)
— doublet libre et charge positive (b et g)
— orbitale vacante et charge négative (n)
— orbitale vacante et aucune charge (l)
— orbitale vacante et charge positive (f et k)
— charge négative sans doublet libre ni orbitale vacante (c et j)
— charge positive sans doublet libre ni orbitale vacante (h et m)

---

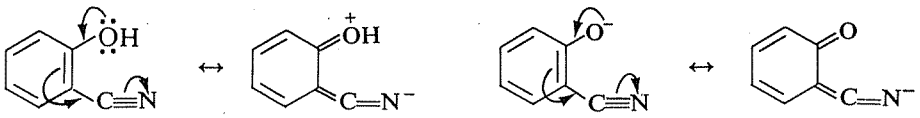
a) Le plus fort est H—COOH. Dans CH_3—COOH, le groupe méthyle qui s'est substitué à l'hydrogène exerce un effet inductif-répulsif, défavorable à la rupture de la liaison O—H. **2.75** **2.63**

b) Le chlore, plus électronégatif que l'iode, exerce un effet inductif-attractif plus fort que celui-ci, et prédispose mieux la liaison O—H à se rompre en laissant partir H sous forme d'un proton.

c) Ici, c'est la distance entre le chlore et le groupe fonctionnel acide qui doit être considérée : plus elle est faible, plus l'effet inductif exercé par le chlore est fort; cet effet étant attractif, donc favorable à la réaction envisagée, le premier acide est plus fort que le second.

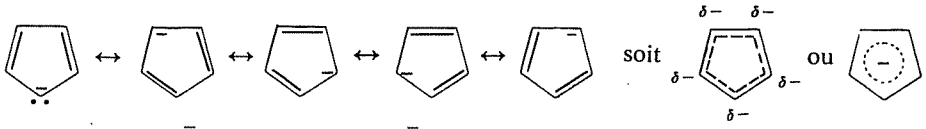
d) Le groupe nitrile —C≡N, *dans la position où il se trouve*, est conjugué avec le groupe —OH, à travers le cycle. Etant mésomère accepteur, il contribue donc à appauvrir l'oxygène, à polariser la liaison O—H et à

stabiliser l'ion « phénate » résultant du départ de H^+ :



Pour l'ensemble de ces raisons, le phénol-nitrile est plus acide que le phénol simple.

e) Il faut considérer les bases conjuguées de ces deux acides, et leur stabilité respective. Dans les deux cas, les H les plus susceptibles d'être arrachés par une base (donc les plus acides) sont ceux portés par le carbone saturé, car la base conjuguée est alors un carbanion stabilisé par résonance :

A) 

B) $CH_2{=}CH{-}\bar{C}H{-}CH{=}CH_2 \leftrightarrow \bar{C}H_2{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2 \leftrightarrow$

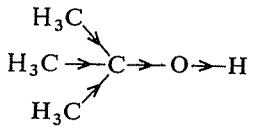
$\leftrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}\bar{C}H_2$ soit $\overset{\delta-}{C}H_2{\cdots}CH{\cdots}\overset{\delta'-}{C}H{\cdots}CH{\cdots}\overset{\delta-}{C}H_2$

Il est apparent que dans A) la résonance entraîne la délocalisation (donc la dispersion) de la charge sur l'*ensemble* des carbones, et l'apparition d'une structure très symétrique, correspondant à une énergie de résonance certainement importante.

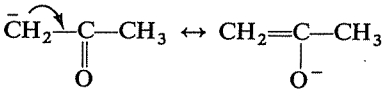
De fait, le cyclopentadiène est beaucoup plus acide que le pentadiène linéaire (les hydrogènes du groupe $—CH_2—$ du premier sont beaucoup plus « labiles »).

N.B. Peut-être savez-vous déjà que l'ion cyclopentadiényle A est qualifié d'*aromatique*, l'aromaticité étant un ensemble de caractères (stabilité, difficulté des réactions d'addition, ...) présenté également par le benzène, entre autres. Comme le benzène, cet ion possède en effet six électrons délocalisés dans une structure cyclique entièrement conjuguée et plane.

f) C'est l'alcool méthylique $CH_3—OH$ qui est le plus acide. Il s'agit de nouveau d'une manifestation de l'effet inductif-répulsif du groupe méthyle par rapport à H. Cet effet s'exerce ici en sens opposé de la polarisation naturelle de la liaison O—H et du départ du proton :



g) Dans $CH_3—CO—CH_3$ l'acidité (labilité) des H est due tout à la fois à l'effet inductif attractif de l'oxygène et à la résonance possible dans la base conjuguée correspondante :



Dans la dicétone, ces deux facteurs sont évidemment renforcés, pour les H du groupe —CH_2— central; celle-ci est donc plus acide que l'acétone.

2.76
2.66

La molécule HCl est polarisée ($\overset{\delta+}{H}$—$\overset{\delta-}{Cl}$) et il est bien évident que sa rupture la plus naturelle est une hétérolyse fournissant H^+ et Cl^-.

On ne voit vraiment pas comment il pourrait se produire une réaction entre l'éthylène et Cl^- : ce dernier possède une couche externe complète de huit électrons et ne pourrait réagir qu'avec une molécule (ou un ion) possédant une orbitale vacante, ce qui n'est pas le cas de l'éthylène.

TOP

C'est donc nécessairement H^+ qui attaque le premier l'éthylène.

Que pourrait-il faire d'autre que se lier sur l'un des carbones éthyléniques? Pour cela, il faut trouver un doublet disponible, et ce ne peut être que le doublet π :

$$H_2C{=}CH_2 + H^+ \rightarrow H_2\overset{+}{C}{-}CH_3 \qquad \text{(cf. 2.65a)}$$

La suite est dès lors évidente :

$$Cl^- + H_2\overset{+}{C}{-}CH_3 \rightarrow ClCH_2{-}CH_3$$

On dit qu'il sagit d'une *addition électrophile*, car le réactif H^+ a eu un comportement électrophile vis-à-vis de la molécule d'éthylène.

La preuve expérimentale de ce mécanisme en deux étapes s'obtient, par exemple, en effectuant la réaction en présence de bromure de sodium Na^+Br^-. Dans ces conditions, que va-t-on obtenir et que cela prouve-t-il exactement?

⇨ 2.87

2.77
2.65

Une remarque préliminaire : les charges électriques (ou, si vous préférez, les électrons) se conservent dans les réactions et la somme algébrique des charges présentes dans le second membre doit être la même que celle des charges figurant dans le premier membre (cf. 2.30 et 2.46).

TOP

Vous pouvez donc d'ores et déjà vérifier que vos réponses respectent cette règle et, le cas échéant, les rectifier en fonction de ce critère.

a) $CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3$: le proton se fixe sur l'un des carbones éthyléniques en utilisant le doublet π, et l'*autre* carbone perd *un* électron (celui qui lui « appartenait » dans ce doublet).

b) $CH_3{-}CH_2{-}\overset{+}{O}(H){-}H$: un des doublets libres de l'oxygène devient doublet partagé; l'oxygène en perd donc « la moitié », soit la charge d'un électron.

c) $CH_3{-}\dot{C}H{-}CHBr{-}CH_3$: le doublet π a été clivé, un seul électron étant nécessaire pour fixer Br• sur l'un des carbones éthyléniques.

d) $CH_3^- + \overset{+}{M}gBr$: rupture hétérolytique; C est plus électronégatif que Mg.

e) $\cdot CH_3$: pour former HBr à partir de Br• il faut que le méthane fournisse un H porteur d'un seul électron; il reste donc un radical libre CH_3, qui conserve l'autre électron du doublet clivé.

f) $\bar{C}H_2—CH=O$: la formation de H_2O ne peut résulter que de la combinaison de OH^- avec un H^+ extrait de la molécule; le doublet de la liaison C—H rompue reste donc sur C.

g) Cl• + Cl• : les conditions sont celles d'une rupture homolytique de la molécule Cl_2.

h) $CH_3—CH_2—\overset{+}{C}H_2$: rupture hétérolytique de la liaison C—O, avec passage du doublet sur O.

i) $CH_3—\overset{\cdot}{\underset{\underset{O^-}{|}}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}}—CH_3$: la fixation de OH^- sur C a nécessité la rupture de la liaison π (sinon le carbone serait devenu pentavalent). Le doublet π se retrouve comme doublet libre sur O, qui a donc gagné la charge d'*un* électron.

j) $CH_3—\overset{+}{N}H_3 + Cl^-$: la rupture de la liaison C—Cl ne peut donner que le carbocation $\overset{+}{C}H_3$, qui s'est lié par coordinence avec $\ddot{N}H_3$; l'azote devient donc déficitaire.

k) $R—\overset{+}{N}H_3 + OH^-$: la molécule d'eau rompue n'a pu donner que H^+ et OH^-; la fixation de H^+ sur l'azote rend celui-ci déficitaire.

l) $R_4\overset{+}{N} + Br^-$: la rupture de R—Br ne peut donner que R^+ et Br^-; R^+ s'est fixé sur le doublet libre de l'azote.

m) tBu^+ : rupture hétérolytique de la liaison C—Cl, aidée par la présence des ions Ag^+ qui « recueillent » les ions Cl^- en donnant un composé insoluble.

n) $CH_3—\underset{\underset{H_3C}{|}}{\overset{H_3C}{\overset{|}{C}}}—\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{+}{C}}—CH_3$; H^+ : lorsque le groupe CH_3 change de place, ce ne peut être qu'en emportant le doublet de covalence, puisqu'il va sur un C qui possède une orbitale vacante. Dans la seconde étape, la formation de la double liaison utilise le doublet de la liaison O—H.

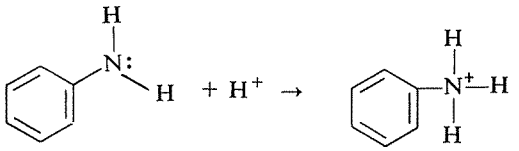
2.78
2.64

a) L'effet inductif-répulsif de deux méthyles est évidemment plus fort que celui d'un seul, de sorte que dans la diméthylamine $CH_3—NH—CH_3$, la densité électronique sur N est plus forte, et le doublet libre plus « disponible », que dans la méthylamine CH_3NH_2. Cette dernière est donc une base plus faible.

On peut aussi considérer la stabilité des acides conjugués : l'effet inductif des deux méthyles stabilise $CH_3—\overset{+}{N}H_2—CH_3$ par rapport à $CH_3—\overset{+}{N}H_3$, exactement pour la même raison qu'un carbocation secondaire est plus stable qu'un carbocation primaire.

b) Ici, l'effet inductif-attractif du groupe $—CF_3$ appauvrit considérablement l'azote qui, de ce fait, « retient » beaucoup plus fortement son doublet libre; l'acide conjugué dans lequel l'azote porterait une charge + est d'autre part extrêmement défavorisé par la présence des fluors.

c) L'aniline $C_6H_5—NH_2$ est moins basique que la cyclohexyl-amine $C_6H_{11}—NH_2$. Dans la première, les électrons libres de l'azote sont délocalisés avec les électrons π du cycle, et sont donc moins « présents » sur l'azote. D'autre part, la fixation d'un proton sur l'azote « immobiliserait » sur celui-ci le doublet libre (devenu doublet partagé) et une partie de la stabilisation due à la résonance serait perdue; thermodynamiquement, cette éventualité est donc défavorisée.



d) Il suffit de se souvenir que la force des acides et celle de leurs bases conjuguées respectives sont inversement proportionnelles. L'acide chloracétique étant plus fort que l'acide acétique (effet inductif du chlore), l'ion chloracétate est une base plus faible que l'ion acétate (il a moins d'affinité pour le proton et, de ce fait, la dissociation de l'acide correspondant peut être, toutes choses égales par ailleurs, plus complète).

e) Attention : il s'agit du comportement du cyclohexanol et du phénol *en tant que bases*, ce comportement étant lié à la présence de doublets libres sur l'oxygène :

$$R—\ddot{\underset{..}{O}}H + H^+ \rightarrow R—\overset{+}{\underset{..}{O}}H_2$$

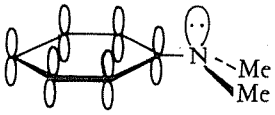
La situation est donc analogue à ce qu'elle était pour l'aniline par rapport à la cyclohexylamine (cf. c)) : pour les mêmes raisons, le phénol, plus acide que le cyclohexanol, est moins basique que lui.

f) Il s'agit ici d'un effet stérique (géométrique). Peut-être n'y avez-vous pas pensé spontanément et, ainsi mis sur la voie, pouvez-vous encore trouver seul(e) la réponse ?

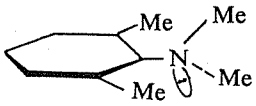
Lorsqu'un groupement amine est porté par un cycle benzénique, il existe une délocalisation de son doublet libre qui diminue sa basicité (cf. c)).

Mais la délocalisation (résonance) exige des conditions géométriques : l'axe de l'orbitale qui contient le doublet libre doit pouvoir être parallèle à

celui des orbitales p des carbones du cycle (cas A) :



A



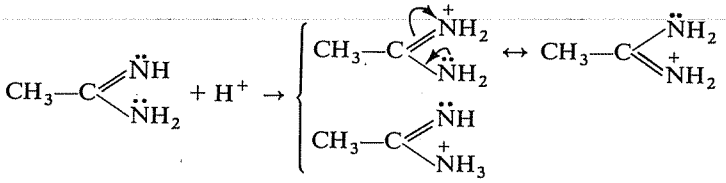
B

Ce parallélisme ne peut exister dans le terme substitué par deux méthyles sur le cycle, où il n'y a donc plus (ou beaucoup moins) d'interaction entre le groupement fonctionnel et le cycle (cas B). Le doublet libre de l'azote retrouve ainsi son « indépendance » et le caractère basique est plus fort.

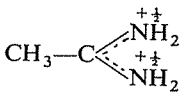
(Vous aviez déjà rencontré une telle « inhibition stérique » de la résonance, dans l'exercice 2.61, 1.)

g) Il faut tout d'abord déterminer quel est le vrai site basique dans ces composés, c'est-à-dire le site sur lequel un proton se fixera préférentiellement (car vous voyez bien qu'il y a plusieurs possibilités, puisqu'il y a plusieurs doublets libres?). Pour cela, il convient de comparer la stabilité des divers acides conjugués possibles dans chaque cas.

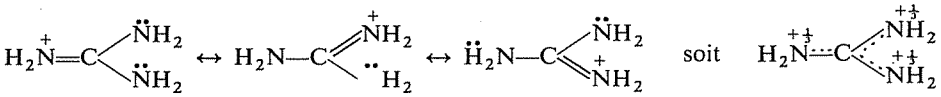
Le premier composé peut recevoir un proton sur deux sites distincts :



Dans un cas l'acide conjugué est stabilisé par résonance, dans l'autre il ne l'est pas; c'est donc le groupe =NH qui constitue le site basique principal, et la symétrie de la molécule protonée permet d'affirmer que la charge + se répartit également entre les deux atomes d'azote :



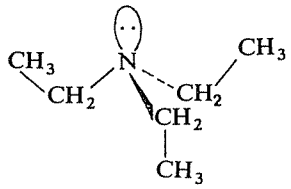
De même, dans le second composé le proton se fixera préférentiellement sur le groupe =NH et l'acide conjugué sera :

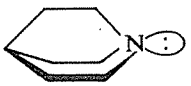


Il reste maintenant à comparer la stabilité des acides conjugués dans les deux cas : une fois de plus, c'est le degré de délocalisation (de dispersion) de la charge qu'il faut comparer : le second composé doit donc être plus basique que le premier (c'est en fait une base aussi forte que la soude).

h) Du point de vue de la structure électronique, ces deux molécules sont très analogues. Il s'agit en réalité d'un effet stérique, concernant l'accessibilité du doublet libre par un réactif, et il faut donc d'abord réfléchir à la géométrie de ces deux molécules.

Dans la triéthylamine $(CH_3—CH_2)_3\ddot{N}$, les trois groupes éthyles n'ont pas une disposition géométrique déterminée, puisqu'il existe une possibilité de rotation autour de la liaison C—N. Par exemple, à un moment donné, la molécule peut se trouver dans la géométrie ci-dessous :





Par contre, l'autre molécule (Quinuclidine) est évidemment une molécule rigide et les trois chaînes carbonées partant de l'azote ne peuvent venir encombrer l'espace devant le doublet libre.

L'accès d'un proton vers l'azote de la triéthylamine, compte tenu de sa faible taille, n'est pas nécessairement très gêné, mais l'approche d'une molécule susceptible de se lier par coordinence sur la triéthylamine fonctionnant comme base de Lewis risque d'être beaucoup plus difficile.

2.79
2.67

Apparemment, la nature de l'acide n'important pas, il s'agit d'une intervention des ions H^+, et non de la partie anionique de l'acide.

Que peut-il se passer entre un alcool et des ions H^+ ?

La seule possibilité est la fixation d'un proton sur un doublet libre de l'hydroxyle —OH (« protonation » de l'alcool, agissant comme une base) :

$$CH_3—\underset{\underset{:\ddot{O}H}{|}}{CH}—CH_3 + H^+ \rightleftarrows CH_3—\underset{\underset{{}^+\ddot{O}H_2}{|}}{CH}—CH_3 \qquad \text{(cf. 2.65, b)}$$

Il ne peut maintenant plus rien se produire entre l'alcool protoné et le milieu. D'autre part, il est clair qu'au cours de la réaction il se produit une rupture de la liaison C—O; c'est nécessairement l'étape suivante, rendue plus facile par la polarisation accrue de cette liaison, du fait de la protonation :

$$CH_3—\underset{\underset{{}^+OH_2}{|}}{CH}—CH_3 \rightleftarrows CH_3—\overset{+}{C}H—CH_3 + H_2O \qquad \text{(cf. 2.65, h)}$$

Le carbocation ainsi formé et le propène ne diffèrent que par l'existence d'une charge et la présence d'un H de plus dans le premier. Comment envisager le passage du carbocation au propène ?

Il suffit que le carbocation élimine un proton, selon le schéma :

$$CH_3—\overset{+}{C}H—CH_3\ (H—CH_2—\overset{+}{C}H—CH_3) \rightleftarrows CH_2{=}CH—CH_3 + H^+$$

De ce fait, le proton nécessaire dans la première étape est rendu. Ce n'est évidemment pas « le même » (celui du début se trouve maintenant dans la molécule d'eau formée), mais un proton en vaut un autre et ceci explique que l'acide présent ne soit pas consommé.

Il y a lieu de noter que toutes les étapes de cette réaction sont réversibles, de sorte que vous devez être en mesure d'écrire le mécanisme complet de la réaction inverse, c'est-à-dire l'hydratation du propène pour donner, en milieu acide, de l'alcool isopropylique :

$$CH_3—CH{=}CH_2 + H_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—CH_3$$

⇨ 2.83

D'autre part, au cours de la déshydratation du propanol-2, on obtient simultanément un autre produit, l'éther iPr—O—iPr, selon le bilan :

$$2\ CH_3—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—CH_3 \rightarrow CH_3—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—O—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CH_3 + H_2O$$

Vous devriez pouvoir expliquer sa formation. Pensez qu'il faut évidemment faire intervenir une seconde molécule d'alcool, et demandez-vous à quel moment elle peut intervenir, ou encore quel est l'intermédiaire qui peut s'« attaquer » à une seconde molécule d'alcool.

⇨ 2.81

2.80
2.71

Avez-vous compté le nombre d'électrons qui se trouveraient dans la couche périphérique du chlore ? Il y en aurait 10, ce qui n'est pas possible.

Il n'y a donc à considérer que les deux formes limites envisagées en premier lieu.

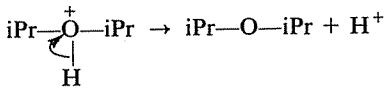
Retournez à 2.71

2.81
2.79

Qu'offre un alcool aux réactifs susceptibles de l'attaquer ? Essentiellement ici, comme au début, des doublets libres. Dès lors, c'est le carbocation (de caractère électrophile) qui peut éventuellement attaquer une seconde molécule d'alcool :

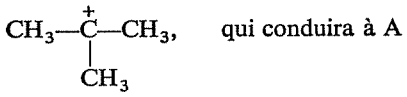
$$CH_3—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—\ddot{O}H + \overset{+}{C}H—CH_3 \rightarrow CH_3—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—\overset{\overset{H}{|}}{\underset{+}{O}}—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CH_3$$

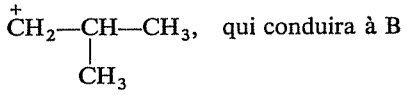
et il suffit d'envisager maintenant le départ d'un proton pour aboutir à l'éther :



STOP Il faut se souvenir ici qu'une réaction passe préférentiellement par l'intermédiaire le plus stable (énergie d'activation plus faible). Quels sont donc les deux intermédiaires possibles, et lequel est le plus stable ? **2.82** **2.66**

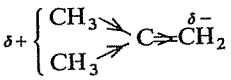
Les deux intermédiaires possibles sont les deux carbocations :





Le premier est tertiaire, et donc plus stable que le second qui est primaire.

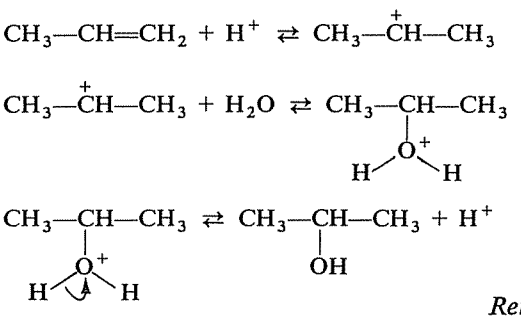
On pourrait invoquer aussi l'environnement dissymétrique de la double liaison, qui se trouve polarisée par l'effet inductif-répulsif des deux groupes méthyles :



Le proton, électrophile, se liera plus facilement, à l'occasion d'un choc, sur le carbone du groupe $=CH_2$ que sur l'autre.

Retournez à 2.66

2.83 **2.79**



Retournez à 2.79

2.84
2.68

1) Calculons d'abord les enthalpies de réaction « théoriques » :

Cyclohexène ..... $-119{,}5$ kJ/mole
Cyclohexadiène-1,3 ..... $(-119{,}5) \times 2 = -239$ kJ/mole
Benzène ..... $(-119{,}5) \times 3 = -358{,}5$ kJ/mole

2) Les écarts expérimentaux sont donc :

Cyclohexadiène-1,3 ..... $(-239) - (-223{,}2) = -15{,}8$ kJ/mole
Benzène ..... $(-358{,}5) - (-208{,}2) = -150{,}3$ kJ/mole

Ces écarts correspondent à l'énergie de résonance, en d'autres termes à la stabilisation liée à la conjugaison (délocalisation des électrons) dans ces deux molécules. Cette énergie est beaucoup plus importante dans le cas du benzène, du fait que la délocalisation concerne l'ensemble de la molécule et correspond à une circulation des électrons tout autour du cycle.

Retournez à 2.68

2.85
2.68

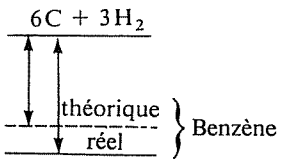
3) L'examen du diagramme des niveaux d'énergie montre que la transformation benzène → cyclohexadiène-1,3 serait endothermique, bien que l'hydrogénation d'une double liaison soit, par nature, une réaction exothermique. L'enthalpie de cette réaction serait $223{,}2 - 208{,}2 = 15$ kJ.

Retournez à 2.68

4) Puisqu'il s'agit d'une réaction exothermique *aboutissant* au benzène, son enthalpie observée est supérieure, en valeur absolue, à l'enthalpie calculée; la différence est égale à l'énergie de résonnance, soit 150,5 kJ/mole.

L'enthalpie de formation réelle du benzène est donc :

$$-5338 - 150{,}5 = -5488{,}5 \text{ kJ/mole}$$

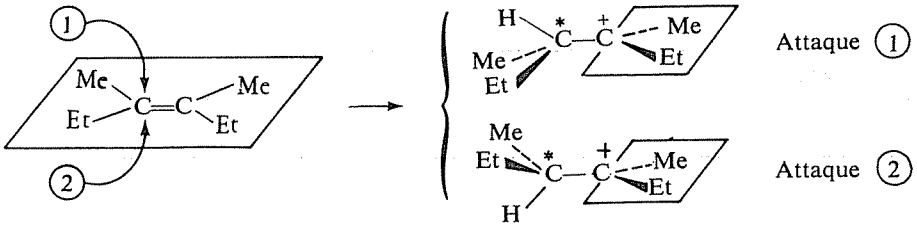


2.86
2.66

Le composé obtenu possède quatre stéréoisomères, tous optiquement actifs (pas de forme méso). Une éventuelle inactivité optique ne peut donc résulter que de l'obtention d'un racémique.

Les deux carbones asymétriques apparaissent successivement, chacun au cours de l'une des deux étapes de la réaction. Il convient donc de reprendre ces deux étapes et d'examiner si elles conduisent à une configuration unique ou non.

a) attaque du proton sur l'un des carbones éthyléniques : la molécule étant plane, l'attaque peut avoir lieu indifféremment sur l'une ou l'autre de ses faces :



On obtient donc les deux carbocations correspondants en proportions égales.

b) Un carbocation est plan et, en outre, il existe maintenant une liberté de rotation entre les deux carbones. La fixation de Cl^- donnera donc également les deux configurations possibles du second carbone asymétrique.

En conclusion, on obtiendra donc les quatre stéréoisomères dans des proportions égales (25 % de chacun); comme ils forment deux par deux des racémiques, on disposera en définitive du mélange en proportions égales, des deux racémiques. Le produit est donc inactif.

Remarque 1 : Le raisonnement a été conduit à partir d'un seul des stéréoisomères Z—E (ou cis-trans) du diméthyl-3,4 hexène-3; il est facile de vérifier que les conclusions seraient identiques en partant du second.

Remarque 2 : Par souci d'exactitude, il faut dire ici que la présence d'un premier carbone asymétrique peut, parfois, induire une asymétrie dans une réaction comme la seconde étape envisagée ici; il se formerait alors de façon plus ou moins préférentielle l'une des deux configurations du second carbone asymétrique. Ce phénomène (appelé « induction asymétrique ») a été négligé ici.

Si ce mécanisme est exact, en présence de Na^+Br^- il va se produire une compétition entre Cl^- et Br^- pour réagir avec le carbocation $CH_3—CH_2^+$; on obtiendra donc un mélange de $CH_3—CH_2Cl$ et de $CH_3—CH_2Br$. **2.87** **2.76**

Or on sait que l'on a introduit le brome sous la forme de Br^-, donc la formation de $CH_3—CH_2Br$, si elle est réellement observée, ne peut s'expliquer que par l'existence, au cours de la réaction, de carbocations $CH_3—CH_2^+$. Il est alors prouvé que la réaction a lieu en deux étapes, et que l'intermédiaire est $CH_3—CH_2^+$, lequel ne peut s'être formé que par l'addition de H^+ sur l'éthylène.

N.B. Cette démonstration n'est probante que si l'on prend la précaution de vérifier que $CH_3—CH_2Cl$ ne peut pas réagir avec Br^- pour donner

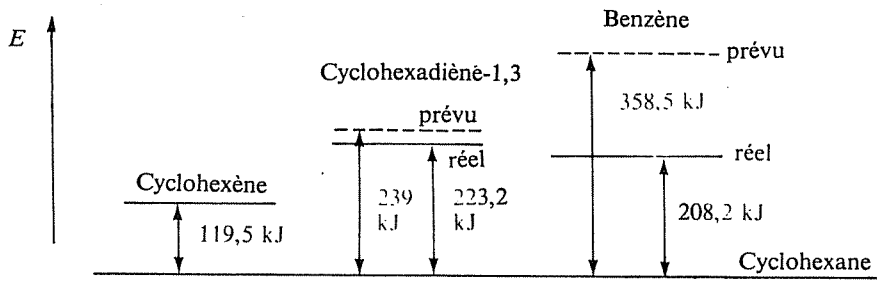
$CH_3—CH_2Br$ par une réaction de substitution :

$$CH_3—CH_2Cl + Br^- \rightarrow CH_3—CH_2Br + Cl^-$$

Cette réaction existe effectivement, mais sa vitesse n'est pas suffisante pour justifier la formation de $CH_3—CH_2Br$ au cours de l'expérience précédente.

Retournez à 2.66

2.88
2.68



Ce diagramme fait bien apparaître que la stabilisation correspond à un abaissement de l'énergie propre de la molécule, c'est-à-dire de son « contenu d'énergie ».

Puisqu'on aboutit dans tous les cas au même état final, et qu'il s'agit de réactions exothermiques, un abaissement de l'enthalpie de réaction (en valeur absolue) signifie que l'on « part de moins haut ».

Retournez à 2.68

CHAPITRE 3

Hydrocarbures aliphatiques et alicycliques*

Vous êtes supposé(e) connaître :

• *Les caractères géométriques et électroniques des liaisons simples, doubles et triples, ainsi que la géométrie des cycles de trois à six carbones.*

• *L'existence et le résultat des principales réactions possibles avec les hydrocarbures aliphatiques et alicycliques :*

Alcanes *Substitution par les halogènes.*
Combustion, oxydation.
Pyrolyse, isomérisation, cyclisation.

Alcènes *Hydrogénation.*
Additions électrophiles : halogènes, hydracides (en l'absence et en présence de péroxydes), eau, acide hypochloreux.
Oxydation : époxydation, coupure par le permanganate de potassium et par l'ozone, combustion.
Polymérisation.

Alcynes *Additions : hydrogène, halogènes, hydracides, eau, acides acétique et cyanhydrique.*
Oxydation.
Polymérisation.
Labilité de l'hydrogène lié au carbone sp : métalation, alkylation, halogénation, addition sur le groupe carbonyle.

Hydrocarbures alicycliques
Action de l'hydrogène et des réactifs électrophiles (halogènes, hydracides) sur les petits cycles.

• *Le mécanisme électronique et, éventuellement, les caractéristiques stéréochimiques ou les règles d'orientation des réactions suivantes :*

Halogénation radicalaire sur un carbone saturé.
Hydrogénation catalytique des doubles liaisons.

(*) Ce chapitre recouvre la matière des chapitres 7, 8, 9 et 10 du *Cours de Chimie organique.*

Additions électrophiles et radicalaire sur les doubles liaisons.
Ouverture électrophile des petits cycles.

• *Les principales réactions de préparation des hydrocarbures aliphatiques et alicycliques :*

Alcanes *Réduction des dérivés halogénés.*
Création de la liaison C—C par réaction de Wurtz et par les organomagnésiens.
Hydrogénation des hydrocarbures non saturés.
Décarboxylation des acides.
Réduction des composés carbonylés.

Alcènes *Déshydratation des alcools.*
Déshydrohalogénation des dérivés monohalogénés.
Deshalogénation des dérivés vic-dihalogénés.
Semi-hydrogénation des alcynes.

Alcynes *Déshydrohalogénation de dérivés dihalogénés.*
Alkylation de l'acétylène et des alcynes vrais.

Hydrocarbures alicycliques
Cyclisation de dérivés dihalogénés.
Réaction de Diels-Alder (synthèse diénique).

• *Les règles de base de la nomenclature concernant ces types de composés.*

Vous devez devenir capable de :

• *Décrire avec des exemples les principaux aspects de la réactivité des hydrocarbures aliphatiques et alicycliques, en reliant dans la mesure du possible les comportements observés à la structure électronique des molécules.*

• *Prévoir le résultat des réactions mentionnées plus haut, appliquées à un terme quelconque des séries concernées (y compris, le cas échéant, la configuration du produit formé).*

• *Expliquer par un mécanisme vraisemblable les différences de réactivité, les orientations ou les stéréospécificités observées, les conditions opératoires nécessaires (lumière, milieu acide ou basique, etc.).*

• *Concevoir un schéma de synthèse permettant de préparer un composé à partir de matières premières données.*

• *Donner un nom à n'importe quel terme simple des séries concernées et inversement établir la formule d'un terme connaissant son nom.*

REMARQUES
(valables pour ce chapitre et les suivants)

Nomenclature

Les composés cités seront souvent représentés non par leur formule mais par leur nom, afin de vous familiariser avec les règles de nomenclature (tout en évi-

tant les fastidieux exercices portant exclusivement sur ces règles). Cependant, pour éviter de vous « bloquer» sur une difficulté de nomenclature sans que pour autant vous soyez obligé(e) de prendre prématurément connaissance de la réponse complète à l'exercice proposé, vous trouverez toujours en tête des «solutions» la réponse à tous les points de nomenclature posés par l'énoncé de l'exercice.

Détermination des structures

Vous ne trouverez pas d'exercices portant exclusivement, ou à titre principal, sur la détermination des structures. Vous êtes cependant supposé(e) capable d'établir la formule brute d'un composé à partir de sa composition centésimale et peut-être avez-vous d'autre part des notions sur l'utilisation des méthodes spectroscopiques (ultraviolet, infrarouge, résonance magnétique nucléaire) (*).

Parfois les exercices proposés comporteront donc la nécessité d'établir la structure d'un composé à partir d'informations de ce type mais, comme pour les questions de nomenclature, vous trouverez au début des solutions la clé de ce problème. Vous pourrez donc toujours lever ce genre de difficulté préalable en gardant la possibilité de réfléchir valablement sur les aspects proprement chimiques du problème posé.

Écriture des réactions

Selon un usage fréquent, le réactif sera souvent écrit au-dessus de la flèche et seul le principal produit formé sera indiqué, comme dans l'exemple ci-après :

Au lieu d'écrire :

$$H_2C{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow BrCH_2{-}CH_2Br$$
$$BrCH_2{-}CH_2Br + 2\,OH^- \rightarrow HC{\equiv}CH + 2\,H_2O + 2\,Br^-$$

on écrira :

$$H_2C{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2} BrCH_2{-}CH_2Br \xrightarrow{OH^-} HC{\equiv}CH$$

ou même :

$$H_2C{=}CH_2 \xrightarrow[2)\ OH^-]{1)\ Br_2} HC{\equiv}CH$$

Des crochets entourant une formule écrite au-dessus ou au-dessous de la flèche, signifient qu'il s'agit d'un catalyseur; exemple :

$$CH_3{-}CH_2OH \xrightarrow{[H^+]} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

$$C_6H_6 \xrightarrow[[AlCl_3]]{CH_3Cl} C_6H_5{-}CH_3$$

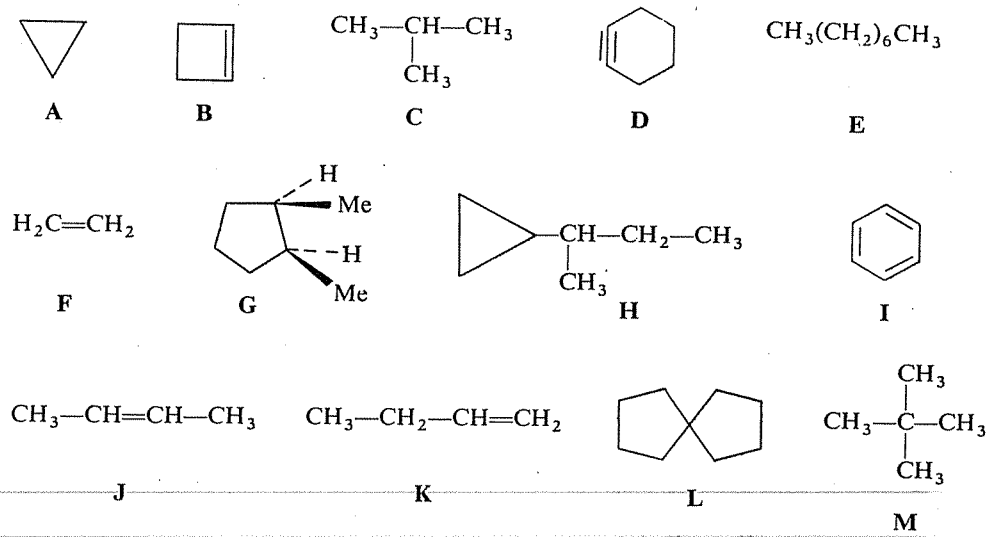
Enfin, le symbole Δ, toujours placé au-dessus ou au-dessous de la flèche, signifie que la réaction nécessite une élévation de température; exemple :

$$CH_3{-}CO_2Et \xrightarrow{\Delta} CH_3{-}CO_2H + CH_2{=}CH_2$$

(*) *Cours de Chimie organique*, chapitre 6.

1re SÉRIE

3.1 Voici les formules d'un certain nombre d'hydrocarbures :



Les listes ci-dessous devraient comporter l'ensemble des molécules répondant à une définition particulière; vérifiez si ces listes sont correctes (comportent-elles bien *toutes* les molécules répondant à la définition, et n'en comportent-elles pas d'autres qui n'y répondent pas?).

a) molécules saturées : A, C, E, G, H, M, O, Q.

b) molécules non saturées : B, D, F, I, J, K, N, P.

c) molécules aliphatiques linéaires : E.

d) molécules aliphatiques ramifiées : C, H, M.

e) molécules alicycliques : A, B, G, I, L, O, Q.

f) molécules rigides (pas de rotations internes) : A, B, D, F, L, O, P, Q.

g) molécules chirales : G, O, P.

h) molécules susceptibles de présenter un ou plusieurs stéréoisomères : G, J, K, N.

i) molécules contraintes (ou tendues), c'est-à-dire comportant par nécessité des angles valentiels différents de leur valeur normale : A, B, L, O.

j) molécules dont toutes les liaisons carbone-carbone sont, ou peuvent être, dans un même plan : A, B, D, F, I, J, L, N.

k) molécules dont toutes les liaisons carbone-carbone sont nécessairement dans un même plan : A, B, F, I, J, N.

l) molécules ne possédant pas de carbone secondaire : C, F, I, J, M, N.

m) molécules possédant à la fois un (ou plusieurs) carbone(s) primaire(s) et tertiaire(s) : néant.

⇨ 3.7

3.2 Identifiez les composés représentés, dans les réactions suivantes, par les lettres **A**, **B**, **C**, ... **M**. Dans la mesure ou vous connaissez déjà les règles à appliquer, donnez également un nom à ces composés.

a) $n\text{-}C_{15}H_{32} \xrightarrow{700°} n\text{-octane} + \mathbf{A}$

b) Cyclohexane + $Cl_2 \xrightarrow{\text{lumière}} \mathbf{B} + \mathbf{C}$

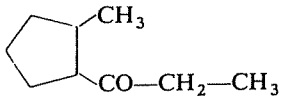
c) Triméthyl-2,4,4 pentane + oxygène $\xrightarrow{\text{combustion}} \mathbf{D} + \mathbf{E}$

d) $CH_3—CHBr—CH_3 \xrightarrow{Mg} \mathbf{F} \xrightarrow{H_2O} \mathbf{G} + BrMgOH$

e) $\mathbf{H} \xrightarrow{Mg} \mathbf{I} \xrightarrow{CH_3Br}$ Méthylcyclopentane + $MgBr_2$

f) Diméthyl-2,2 propane + $Cl_2 \xrightarrow{\text{lumière}} \mathbf{J} + HCl$

$2\,\mathbf{J} + 2\,Na \rightarrow \mathbf{K} + 2\,NaCl$

g) 

$\xrightarrow{H^+/Zn} \mathbf{L} + H_2O$

h) Triméthyl-2,2,3 butane + $Br_2 \xrightarrow{\text{lumière}} \mathbf{M} + HBr$

⇨ 3.9

3.3 Identifiez de même les composés **A**, **B**, **C**, ... **O** dans les réactions suivantes :

a) $\mathbf{A} + H_2 \xrightarrow{[Ni]}$ Isobutane

b) $CH_2{=}CH—(CH_2)_8—COOH + HBr \xrightarrow{\text{Péroxyde}} \mathbf{B}$

c) Hexène-3 + $Br_2 \rightarrow \mathbf{C}$

d) Isobutène + $H_2O \xrightarrow{[H^+]} \mathbf{D}$

e) Méthyl-1 cyclohexène + $HCl \rightarrow \mathbf{E}$

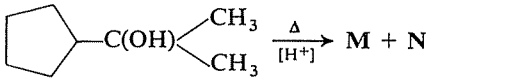
f) Méthyl-2 pentène-2 + $HOCl \rightarrow \mathbf{F}$

g) $\mathbf{G} \xrightarrow{\text{Polymérisation}} —\underset{\underset{Ph}{|}}{CH}—CH_2—\underset{\underset{Ph}{|}}{CH}—CH_2—CH_2—\underset{\underset{Ph}{|}}{CH}—\underset{\underset{Ph}{|}}{CH}—CH_2—$

h) $\mathbf{H} + O_3$ (puis H_2O) $\rightarrow CH_3—CO—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CO—CH_3 + H_2O_2$

i) Propène + air $\xrightarrow{\text{[catalyseur]}}$ **I** $\xrightarrow{H_2O}$ **J**

j) Triméthyl-2,4,4 pentène-2 $\xrightarrow{KMnO_4\ \text{conc.}}$ **K** + **L**

k) 

M + **N**

l) Chlorocyclohexane + OH^- → **O** + Cl^- + H_2O ⇨ 3.11

3.4 Complétez les réactions ci-dessous, en identifiant les composés représentés par les lettres **A, B, C, ... J.**

a) Cyclopentylacétylène + H_2O $\xrightarrow{[Hg^{++}]}$ **A**

b) Pentyne-1 + 2 HCl → **B**

c) Butyne-2 $\xrightarrow[\text{[Pd]}]{H_2}$ **C** $\xrightarrow[\text{[Ni]}]{H_2}$ **D**

d) Octyne-2 $\xrightarrow[\text{[Ni]}]{H_2}$ **E**

e) Propyne $\xrightarrow{Br_2}$ **F**

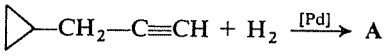
f) Phénylacétylène $\xrightarrow{Na^+NH_2^-}$ **G** $\xrightarrow{CH_3CH_2Br}$ **H** + Na^+Br^-

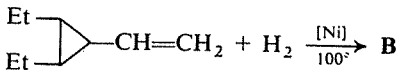
g) **G** + CH_3—CO—CH_3 (puis H_2O) → **I** + Na^+OH^-

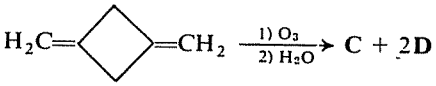
h) CH_3—C(CH_3)$_2$—CCl_2—CH_3 $\xrightarrow[\Delta]{OH^-}$ **J**

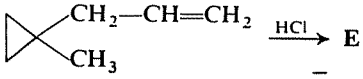
⇨ 3.13

3.5 Complétez encore les réactions que voici, en identifiant les composés **A, B, C, ... G.** N'oubliez pas de vous entraîner à leur donner un nom.

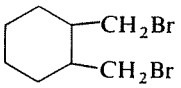
a) 

b) 

c) 

d) 

e) Triméthyl-1,2,3 cyclopropane + Br_2 → **F**

f) 

+ Zn → **G** + $ZnBr_2$ ⇨ 3.15

Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses ? **3.6**

A) *Parmi les hydrocarbures de masse molaire 72, il en existe un, et un seul, qui peut donner avec le chlore quatre dérivés de substitution monochlorés isomères.*

⇨ 3.21

B) *Il existe onze isomères de formule brute* C_5H_{10} *(sans compter d'éventuels stéréoisomères); parmi eux, six réagissent avec le brome à froid et cinq ne réagissent pas.*

⇨ 3.19

C) *Parmi les hydrocarbures de formule brute* C_5H_{10}, *s'il en existe un pouvant donner six dérivés monochlorés isomères, il ne peut être que cyclique.*

⇨ 3.17

D) *L'addition de* HBr *sur l'hexène-3 conduit au même résultat en présence ou en l'absence d'un péroxyde.*

⇨ 3.14

E) *La chaleur de combustion du propène doit, a priori, être supérieure à celle de son isomère le cyclopropane.*

⇨ 3.12

F) *Par hydrogénation, deux alcènes peuvent conduire au même alcane, mais inversement un alcène peut conduire à deux molécules d'alcane différentes.*

⇨ 3.10

G) *Un alcène, dans des conditions appropriées, peut subir une réaction de substitution sans saturation préalable de la double liaison par une réaction d'addition.*

⇨ 3.8

H) *La coupure d'un alcène par l'ozone et l'identification des produits formés apportent suffisamment d'informations pour que la structure de cet alcène puisse toujours être entièrement établie.*

⇨ 3.18

I) HCl *s'additionne plus facilement sur l'isobutène que sur le butène-1.*

⇨ 3.16

J) *A supposer que le choc entre un atome de chlore et un hydrogène du propane soit toujours suivi d'une réaction de substitution, la réaction du chlore*

sur le propane donnerait trois molécules de chloro-1 propane pour une de chloro-2 propane.

⇨ 3.20

K) *L'hydrogénation catalytique d'un alcène, bien que stéréospécifique, peut conduire à un mélange de stéréoisomères de configurations différentes.*

⇨ 3.22

3.7 RÉPONSES

3.1

a) Par définition, les molécules « saturées » ne comportent que des liaisons simples, à l'exclusion de toute liaison double ou triple; il manque donc dans l'énumération la molécule L.

Vous aviez cependant le droit d'hésiter pour les composés qui comportent un petit cycle, à trois ou quatre carbones (A, H, O) : s'ils sont saturés quant à leur formule, ils peuvent néammoins donner des réactions d'addition par ouverture du cycle.

b) Liste correcte, sous la seule réserve (à nouveau) de l'ambiguïté présentée par les petits cycles.

c) Liste correcte : E, F, J, K. « Aliphatique » signifie « non cyclique » et « linéaire » est équivalent à « non ramifié », mais ces deux adjectifs n'impliquent aucune idée de structure saturée.

d) La molécule H est une intruse dans cette liste : elle comporte une chaîne ramifiée mais aussi un cycle et elle n'est donc pas aliphatique.

e) La série alicyclique se compose de tous les hydrocarbures cycliques saturés ou insaturés, à l'exclusion de ceux qui comportent le cycle benzénique.

Il manque donc dans la liste les trois molécules D, H et P, mais I (le benzène) y figure indûment.

f) Il manque I, mais O et Q ne devraient pas figurer dans la liste. Dans O les groupes méthyles peuvent tourner par rapport au cycle, autour de la liaison cycle-méthyle prise comme axe de rotation, et Q (cyclohexane) est une molécule « souple » qui existe en particulier sous deux conformations remarquables « chaise » et « bateau ».

g) G possède deux carbones asymétriques mais présente un plan de symétrie; c'est une forme « méso », non chirale.

O possède toujours un plan de symétrie (pas de carbones asymétriques).

P est effectivement chirale : le carbone placé en « tête de pont » au sommet « nord » de la molécule est asymétrique et la molécule ne possède pas de plan de symétrie.

Enfin, il manque H, dont le carbone tertiaire (—CH—) est asymétrique.

h) On doit d'abord retrouver dans cette liste les molécules chirales P et H (pour chacune, deux énantiomères).

G, J et N possèdent effectivement des diastéréoisomères. Par contre K n'a aucun titre à figurer dans la liste : la présence de deux H sur l'un des deux carbones éthyléniques supprime toute possibilité d'isomérie géométrique.

Pouvez-vous représenter *tous* les stéréoisomères de G, H, J, N et P.

⇨ 3.23

i) Ce sont A, B, D, H, O et P.

L n'est pas une molécule contrainte : dans le cycle en C_5 l'angle au sommet vaut 108°, valeur très proche de l'angle valentiel normal (109,5°), et d'autre part rien n'empêche les deux cycles de se situer dans deux plans perpendiculaires, conformément à l'orientation normale des quatre liaisons du carbone tétraédrique commun aux deux cycles.

D serait très fortement contrainte et, pour cette raison, n'existe du reste pas si ce n'est comme intermédiaire de réaction très instable. La triple liaison et les deux liaisons simples qui l'entourent sont normalement alignées et la triple liaison ne peut participer à une chaîne cyclique que si celle-ci comporte au moins huit atomes de carbone (cyclooctyne).

L'oubli de H dans la liste était évident (présence d'un cycle cyclopropanique).

Enfin, la structure générale de P est incompatible avec la coplanéité des liaisons du carbone éthylénique qui se trouve en « tête de pont »; cette molécule n'est pas possible (règle de Bredt).

j) A ajouter : E (une chaîne aliphatique linéaire peut prendre une conformation en zigzag avec tous les carbones dans un même plan) et K (les carbones de la chaîne saturée du groupe éthyle peuvent, par rotation autour de la liaison CH_2—CH, se placer dans le même plan que ceux du groupe CH=CH_2).

A supprimer : L (les deux cycles sont plans, mais situés dans deux plans perpendiculaires).

k) La molécule N ne répond pas à la définition : malgré la conjugaison, on peut concevoir une rotation (énergétiquement défavorisée) des cycles par rapport à la partie centrale.

l) Liste exacte; habituellement les termes « primaire », « secondaire » et « tertiaire » ne s'appliquent qu'aux carbones saturés.

m) C, G, H et O satisfont à la définition (carbone primaire : groupe —CH_3; carbone tertiaire : groupe —CH—).

3.8
3.6G

Exact.

Exemple : $CH_3—CH{=}CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{400°} CH_2Cl—CH{=}CH_2 + HCl$

L'addition du chlore sur la double liaison est une réaction hétérolytique qui se produit à froid et même dans l'obscurité; alors que la chloration sur un carbone saturé (substitution d'un H) est une réaction radicalaire, en chaîne, photochimique. On peut créer des conditions telles que ce dernier mécanisme soit rendu possible et que la réaction correspondante s'effectue très rapidement, prenant « le pas » sur l'addition. C'est le cas notamment à haute température et en présence d'une lumière vive.

3.9
3.2

Nomenclature :

n-Octane : $CH_3—(CH_2)_6—CH_3$

Cyclohexane : 

Triméthyl-2,4,4 pentane : $H_3C—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CH_2—\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}—CH_3$

Méthylcyclopentane : 

Diméthyl-2,2 propane (ou néopentane) : $H_3C—\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}—CH_3$

Triméthyl-2,2,3 butane : $H_3C—\overset{\overset{H_3C}{|}}{\underset{\underset{H_3C}{|}}{C}}—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CH_3$

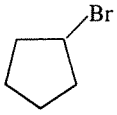
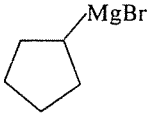
a) Réaction de pyrolyse, ou de cracking; **A** : $H_2C{=}CH—(CH_2)_4—CH_3$ (n-Heptène-1).

b) **B** :  —Cl (chlorocyclohexane, ou chlorure de cyclohexyle)

C : HCl

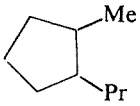
c) **D** : $8\ CO_2$; **E** : $9\ H_2O$

d) **F** : $CH_3—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—MgBr$; **G** : $CH_3—CH_2—CH_3$ (Propane).

e) **H** :  (bromocyclopentane, ou bromure de cyclopentyle) **I** : 

f) **J** : tBu—CH_2Cl (Chloro-1 diméthyl-2,2 propane, ou chlorure de néopentyle);

K : $H_3C-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$ (Tétraméthyl-2,2,5,5 hexane).

g) **L** :  (Méthyl-1 propyl-2 cyclopentane).

h) **M** : tBu—$\underset{\underset{CH_3}{|}}{CBr}$—$CH_3$ (substitution préférentielle sur le carbone tertiaire).

3.10
3.6F

Entièrement exact.

La première partie de l'affirmation est évidente : deux alcènes isomères de position (par exemple butène-1 et butène-2), ou deux stéréoisomères (par exemple butène-2-(*Z*) et butène-2-(*E*)), conduisent par hydrogénation au même alcane (le butane dans le cas présent).

L'hydrogénation d'un alcène peut conduire à deux molécules saturées différentes si elle s'accompagne de la création d'un carbone asymétrique (ou de deux). Ainsi l'hydrogénation du Méthyl-3 hexène-3 conduit au mélange équimoléculaire (racémique) des deux énantiomères du Méthyl-3 hexane :

$$CH_3-CH_2-CH=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH_2-CH_3 \xrightarrow[\text{[Ni]}]{H_2} Pr-C(H)(Et)(Me) \quad \text{et} \quad Pr-C(Et)(Me)(H)$$

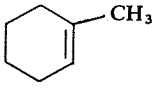
3.11
3.3

Nomenclature :

Isobutane : $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$

Hexène-3 : $CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_3$

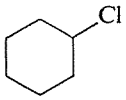
Isobutène : $CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH_3$

Méthyl-1 cyclohexène : 

Méthyl-2 pentène-2 : $CH_3—C(CH_3)=CH—CH_2—CH_3$

Propène : $CH_3—CH=CH_2$

Triméthyl-2,4,4 pentène-2 : $CH_3—C(CH_3)=CH—C(CH_3)_2—CH_3$

Chlorocyclohexane : 

a) **A** : $CH_2=C(CH_3)—CH_3$ (Isobutène, ou méthyl-2 propène).

b) **B** : $BrCH_2—CH_2—(CH_2)_8—COOH$ (ou $Br—(CH_2)_{10}—COOH$).

c) **C** : $CH_3—CH_2—CHBr—CHBr—CH_2—CH_3$ (dibromo-3,4 hexane).

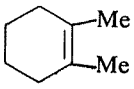
d) **D** : $CH_3—C(CH_3)(OH)—CH_3$ (méthyl-2 propanol-2, ou alcool tertiobutylique).

e) **E** :  (Chloro-1 méthyl-1 cyclohexane)

f) **F** : $CH_3—C(CH_3)(OH)—CHCl—CH_2—CH_3$

Pour **D**, **E** et **F**, est-ce bien sciemment que vous avez choisi le sens de l'addition, et non par hasard ? Recherchez vraiment la raison pour laquelle l'hydroxyle OH, ou le chlore, se fixe sur le carbone indiqué et non sur l'autre. Vous trouverez plus loins (3.30) un exercice plus complet sur ce thème.

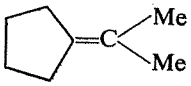
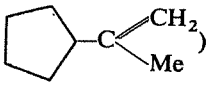
g) **G** : $C_6H_5—CH=CH_2$ (phényléthylène, ou styrène).

h) **H** :  (Diméthyl-1,2 cyclohexène).

i) **I** : $CH_3—CH—CH_2$ (époxy-1,2 propane);

J : $CH_3—CHOH—CH_2OH$ (propanediol-1,2).

j) **K** : tBu—COOH (*via* tBu—CH=O); **L** : $CH_3—CO—CH_3$

k) **M** :  (plutôt que ); **N** : H_2O

l) **O** :  (cyclohexène).

C'est le contraire.

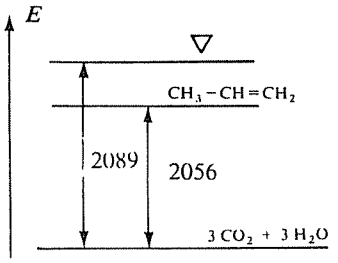
3.12
3.6E

Le fond de la question est la relation entre stabilité et chaleur de combustion. La combustion du propène et celle du cyclopropane (isomères) conduisent au même état final :

$$C_3H_6 + \frac{9}{2}O_2 \rightarrow 3\,CO_2 + 3\,H_2O + \text{Chaleur}$$

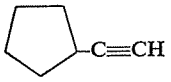
Le cyclopropane est moins stable que le propène à cause de la tension du cycle, et son énergie propre (interne) est donc supérieure; sa combustion (comme toute réaction exothermique commune à ces deux hydrocarbures) doit donc dégager plus d'énergie que celle du propène, puisqu'on « part de plus haut » pour arriver au même état final.

Les valeurs expérimentales sont 2089 et 2056 kJ/mole.

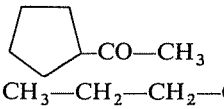


Nomenclature :

3.13
3.4

Cyclopentylacétylène : 

Pentyne-1 : $CH_3—CH_2—CH_2—C{\equiv}CH$
Butyne-2 : $CH_3—C{\equiv}C—CH_3$
Octyne-2 : $CH_3—C{\equiv}C—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$
Propyne : $CH_3—C{\equiv}CH$
Phénylacétylène : $C_6H_5—C{\equiv}CH$

a) **A** : 
b) **B** : $CH_3—CH_2—CH_2—CCl_2—CH_3$ (Dichloro-2,2 pentane).
c) **C** : $CH_3—CH{=}CH—CH_3$ (butène-2);
D : $CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$ (butane).
d) **E** : $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$ (n-Octane).
e) **F** : $CH_3—CBr_2—CHBr_2$ (tétrabromo-1,1,2,2 propane).
f) **G** : $Ph—C{\equiv}C—Na$; **H** : $Ph—C{\equiv}C—CH_2—CH_3$ (Phényl-1 butyne-1).
g) **I** : $Ph—C{\equiv}C—C(OH)(CH_3)—CH_3$
h) **J** : $tBu—C{\equiv}CH$

3.14
3.6D

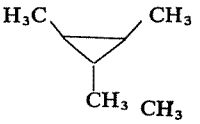
Exact.

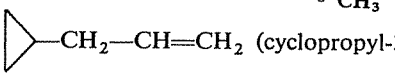
Par suite de la symétrie de la molécule, un seul produit d'addition peut résulter de la réaction avec HBr :

$$CH_3—CH_2—CHBr—CH_2—CH_2—CH_3.$$

3.15
3.5

Nomenclature :

Triméthyl-1,2,3 cyclopropane : 

a) **A** :  (cyclopropyl-3 propène).

b) **B** $CH_3—CH_2—CH_2—\underset{\underset{CH_2—CH_3}{|}}{CH}—CH_2—CH_2—CH_3$ (Ethyl-4 heptane), par hydrogénation de la double liaison et ouverture du cycle.

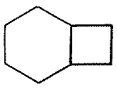
c) **C** :  ; **D** : $H_2C{=}O$.

d) **E** : $CH_3—CH_2—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CCl}—CH_2—CHCl—CH_3$ (Dichloro-2,4 méthyl-4 hexane).

(Addition de HCl sur la double liaison avec application de la règle de Markownikov; ouverture du cycle par attaque électrophile de H^+, pour donner intermédiairement le carbocation le plus stable possible, c'est-à-dire ici

$$CH_3—CH_2—\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{+}{C}H}—CH_2—CH{=}CH_2).$$

e) **F** : $CH_3—CHBr—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CHBr—CH_3$ (Dibromo-2,4 méthyl-3 pentane).

f) **G** : 

3.16
3.6I

Nomenclature :

Isobutène : $CH_2{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}—CH_3$; Butène-1 : $CH_2{=}CH—CH_2—CH_3$

C'est exact. Le « principe » appliqué est que plus stable est l'intermédiaire plus facile est la réaction. Avez-vous bien identifié ces intermédiaires ?

La première étape de la réaction (fixation d'un proton sur l'un des deux carbones éthyléniques) peut conduire :

— à partir de l'isobutène,

à $CH_3-\overset{+}{C}(CH_3)-CH_3$ ou à $CH_3-CH(CH_3)-\overset{+}{C}H_2$

— à partir du butène-1,

à $CH_3-CH_2-\overset{+}{C}H-CH_3$ ou à $CH_3-CH_2-CH_2-\overset{+}{C}H_2$.

En ne retenant que le plus stable des deux carbocations dans chaque cas, on est conduit à comparer

$CH_3-\overset{+}{C}(CH_3)-CH_3$ et $CH_3-CH_2-\overset{+}{C}H-CH_3$

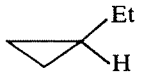
Le premier (tertiaire) est plus stable que le second (secondaire).

Pratiquement, on exprimera cette différence de réactivité entre les deux hydrocarbures en disant que, dans l'isobutène, la double liaison est plus nucléophile que dans le butène-1.

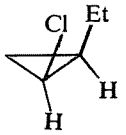
C'est inexact. **3.17 3.6C**

Si un hydrocarbure possédant cinq atomes de carbone donne six dérivés monochlorés, deux de ceux-ci sont nécessairement stéréoisomères par la position géométrique du chlore, puisqu'il ne peut exister plus de cinq isomères de position.

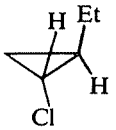
Cette éventualité peut se produire si la molécule est cyclique; ainsi



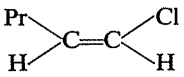
donne entre autres



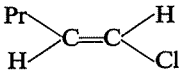
et



Mais elle peut également se rencontrer dans une molécule acyclique contenant un groupe $=CH_2$; ainsi au pentène-1 il peut correspondre six dérivés monochlorés, dont les deux stéréoisomères



(*Z*) et



(*E*)

3.18
3.6H

C'est faux.

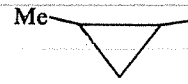
Si la molécule initiale présente des possibilités d'isomérie stérique, la coupure par l'ozone ne renseigne pas sur sa géométrie (*Z* ou *E*). Il faudra recourir, par exemple, aux méthodes physiques telles que la spectroscopie infrarouge ou la résonance magnétique nucléaire.

3.19
3.6B

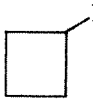
Le nombre 11 est inexact. Il existe en fait 10 formules planes différentes correspondant à la formule brute C_5H_{10} :

$CH_3—CH_2—CH_2—CH{=}CH_2$	Pentène-1
$CH_3—CH_2—CH{=}CH—CH_3$	Pentène-2
$CH_3—CH(CH_3)—CH{=}CH_2$	Méthyl-3 butène-1
$CH_3—C(CH_3){=}CH—CH_3$	Méthyl-3 butène-2
$CH_2{=}C(CH_3)—CH_2—CH_3$	Méthyl-2 butène-1


Cyclopentane

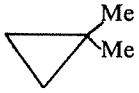


Diméthyl-1,2 cyclopropane



Méthyl-cyclobutane

Ethyl-cyclopropane



Diméthyl-1,1 cyclopropane

Parmi ces dix hydrocarbures, les cinq alcènes réagissent avec le brome à froid et les cinq cyclanes ne réagissent pas.

Si on envisage en outre les possibilités de stéréoisomérie, on dénombre évidemment un plus grand nombre d'isomères; combien en trouvez-vous?

⇨ 3.24

3.20
3.6J

C'est exact.

Il s'agit d'un effet statistique : le propane $CH_3—CH_2—CH_3$ possède six hydrogènes dont la substitution donnerait le chloro-1 propane (ce sont ceux des groupes $-CH_3$), et deux hydrogènes seulement dont la substitution donnerait le chloro-2 propane (ceux du groupe $—CH_2—$). Les chocs avec l'un des premiers sont donc trois fois plus fréquents (ou trois fois plus probables) que les chocs avec l'un des seconds.

Exact. **3.21** **3.6A**

Une masse moléculaire de 72 correspond à la formule brute C_5H_{12}, qui est celle de trois alcanes isomères :

Pentane normal . . . . . $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$

Isopentane (méthyl-2 butane) . . . . . $^{1}CH_3—^{2}CH(CH_3)—^{3}CH_2—^{4}CH_3$

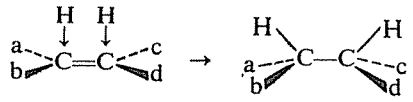
Néopentane (Diméthyl-2,2 propane) . . $CH_3—C(CH_3)_2—CH_3$

L'isopentane (et lui seulement) possède quatre dérivés monochlorés isomères, dans lesquels le chlore occupe l'une ou l'autre des positions numérotées de 1 à 4 ci-dessus.

Oui. **3.22** **3.6K**

D'abord, connaissez-vous bien le sens du mot « stéréospécifique » ? Si une réaction, appliquée à une molécule de configuration déterminée et unique, conduit à un produit de configuration également déterminée et unique, elle est stéréospécifique; si, dans les mêmes conditions, elle conduit à un mélange de stéréoisomères elle n'est pas stéréospécifique.

Dans le cas présent, l'hydrogénation d'un alcène s'effectue selon un processus stéréospécifique de cis-addition, les deux hydrogènes se fixant du même côté du plan initial de la double liaison :



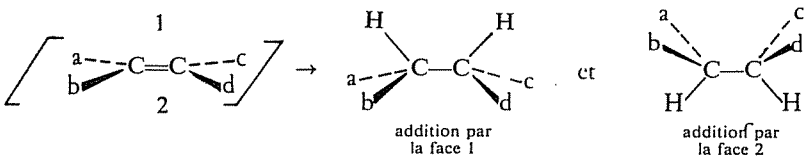
Bien entendu, la stéréospécificité de cette réaction ne peut être constatée dans les faits que si elle s'accompagne de la création de deux carbones asymétriques.

TOP

Vous pouvez maintenant réfléchir à nouveau à la question posée.

La fixation de l'alcène sur la surface du catalyseur peut se faire par une face de la molécule ou par l'autre (comme une pièce de monnaie peut tomber « pile ou face »), de sorte que les deux hydrogènes peuvent se fixer sur l'une ou l'autre des faces du système éthylénique. Par conséquent, *même si la réaction est stéréospécifique chaque fois qu'elle s'effectue sur une molécule individuelle*, on obtient le mélange des deux stéréoisomères correspondant à

ces deux éventualités :



Posez-vous maintenant quelques questions complémentaires :

— Ces deux stéréoisomères sont-ils énantiomères ou diastéréoisomères?

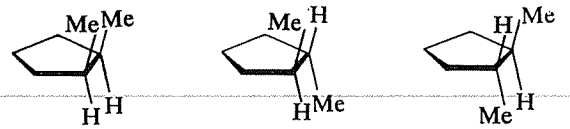
— Le mélange obtenu est-il optiquement actif?

— Qu'aurait-on obtenu si la réaction n'avait pas été stéréospécifique?

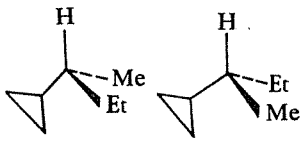
⇨ 3.25

3.23
3.7

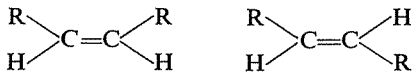
G :



H :

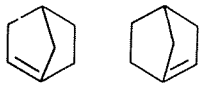


J et N :

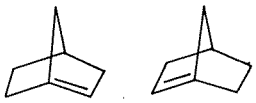


(J : R = Me; N : R = Ph)

P :



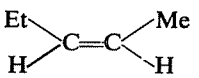
ou



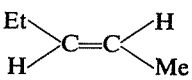
Retournez à 3.6 I

3.24
3.19

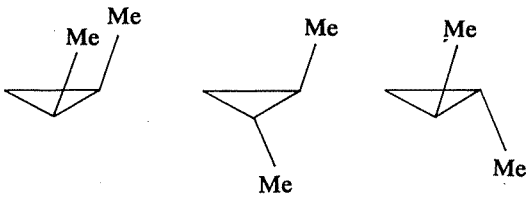
Le pentène-2 possède deux stéréoisomères et le diméthyl-1,2 cyclopropane en possède trois; au total, il y a donc 13 isomères en C_5H_{10}.



(*Z*)



(*E*)



Retournez à 3.6 C

Ce sont deux énantiomères et la formation de chacun d'eux est également probable; on obtient donc le mélange racémique inactif. 3.25 3.22

Si la réaction n'était pas stéréospécifique, les deux hydrogènes se fixeraient aussi de part et d'autre du plan initial de la double liaison. On obtiendrait donc également l'autre couple d'énantiomères, diastéréoisomère du premier soit, au total, les quatre stéréoisomères possibles du produit d'arrivée. Le mélange serait toujours inactif, mais sa composition serait différente et ce fait pourrait être mis en évidence expérimentalement.

2e SÉRIE

Combien peut-il exister d'hydrocarbures de formule brute C_7H_{16}? C_6H_{10}? 3.26

N.B. Ce genre d'exercices n'a qu'un intérêt : vous entraîner à une réflexion ordonnée et méthodique. Ne partez donc pas à l'aventure, en écrivant immédiatement toutes les formules développées qui peuvent vous venir à l'esprit; cherchez une méthode systématique de raisonnement, qui sera en outre votre garantie d'envisager effectivement *toutes* les structures possibles.

⇨ 3.37

Identifiez, dans les enchaînements réactionnels suivants, les composés représentés par les lettres **A**, **B**, **C**, **D**, etc. 3.27

a) $\mathbf{A} + NH_2^- \rightarrow \mathbf{B} + NH_3$

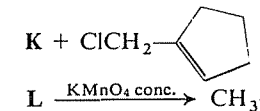
$\mathbf{B} + CH_3{-}CH{=}O$, puis $H_2O \rightarrow \mathbf{C} + OH^-$

$\mathbf{C} \xrightarrow{[H^+]} CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 + H_2O$

b) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH \xrightarrow[{[H^+]}]{-H_2O} \mathbf{D} \xrightarrow[{[H^+]}]{H_2O} \mathbf{E} \xrightarrow[{[H^+]}]{-H_2O} \mathbf{F}$

c) $BrCH_2{-}CH(CH_3){-}CH_2Br \xrightarrow{Zn} \mathbf{G} \xrightarrow{H}$ Bromo-2 butane.

d) $\mathbf{I} \xrightarrow{HCl} \mathbf{J} \xrightarrow{Mg} \mathbf{K}$

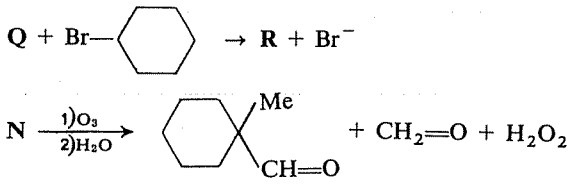
$\mathbf{K} +$  $\rightarrow \mathbf{L} + MgCl_2$

$\mathbf{L} \xrightarrow{KMnO_4\ conc.} CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$

e) $\mathbf{M} \xrightarrow{[H^+]} \mathbf{N} + H_2O$

$\mathbf{N} + Br_2 \rightarrow \mathbf{O} \xrightarrow[\Delta]{OH^-} \mathbf{P} + 2\,H_2O + 2\,Br^-$

$\mathbf{P} \xrightarrow{NH_2^-} \mathbf{Q} + NH_3$ (suite page 112)

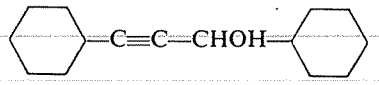


⇨ 3.41

3.28 Un hydrocarbure **A** (C_8H_{14}) est transformé, par addition de brome, en un dérivé dibromé **B** ($C_8H_{14}Br_2$) et celui-ci, par réaction avec l'amidure de sodium $NaNH_2$ est transformé à son tour en un autre hydrocarbure **C** (C_8H_{12}); ce dernier est obtenu sous la forme d'un dérivé métallique **D** ($C_8H_{11}Na$).

D'autre part, l'oxydation de **A** par le permanganate de potassium fournit, entre autres, un composé **E** ($C_7H_{12}O$).

Enfin, la réaction de **D** sur **E** suivie d'une hydrolyse conduit à un alcool acétylénique dont la structure est



Identifiez les composés **A**, **B**, ... **E**, et reconstituez l'enchaînement des réactions.

⇨ 3.42

3.29 Un chimiste veut préparer du chlorure de tertiobutyle $(CH_3)_3C—Cl$ et envisage de chlorer directement de l'isobutane. Il sait bien que la réaction du chlore sur les alcanes donne généralement des mélanges et qu'il obtiendra donc aussi du chlorure d'isobutyle $(CH_3)_2CH—CH_2Cl$, mais il sait également que, dans ce cas, les hydrogènes portés par des carbones tertiaires réagissent plus vite que ceux qui sont portés par des carbones primaires.

Il fait une recherche bibliographique et trouve que le rapport des réactivités est égal à 4,5 (à 300°), au bénéfice du groupe —CH—; il calcule donc qu'il obtiendra un mélange contenant 82 % de chlorure de tertiobutyle, proportion qu'il estime acceptable.

Or il s'aperçoit, à l'expérience, qu'il obtient seulement 33 % de chlorure de tertiobutyle. Quel facteur a-t-il oublié de prendre en considération ?

⇨ 3.57

3.30 Complétez les réactions suivantes.

Ce sont toutes des réactions d'addition et la seule difficulté est de prévoir correctement leur orientation. L'application littérale de la « règle de

Markownikov » ne suffit pas toujours et peut conduire à des prévisions inexactes; souvenez-vous de la façon dont se justifie cette règle dans les cas simples (par exemple, addition du bromure d'hydrogène HBr sur le propène) et raisonnez de même.

a) $CH_2{=}CHF + HF \rightarrow \ldots$
b) $CH_2{=}CH{-}CCl_3 + HCl \rightarrow \ldots$
c) $CH_2{=}CH{-}OCH_3 + HBr \rightarrow \ldots$
d) $C_6H_5{-}CH{=}CH_2 + ICl \rightarrow \ldots$
e) $CH_2{=}C(CH_3){-}CH_3 + H_2S \rightarrow \ldots$
f) $CH_3{-}CH{=}CH_2 + B_2H_6$(*) $\rightarrow \ldots$
g) $CH_2{=}CH{-}CO_2C_2H_5 + HBr \rightarrow \ldots$
h) $CH_2{=}CH{-}CO_2C_2H_5 + HBr \xrightarrow{\text{Péroxyde}} \ldots$

(*) Le diborane B_2H_6 se comporte comme $(BH_3)_2$ et le résultat de la réaction, en prenant l'éthylène comme exemple, est le suivant :

$$3\,H_2C{=}CH_2 + BH_3 \rightarrow (H_3C{-}CH_2)_3B$$

Il faut encore préciser que le bore est moins électronégatif que l'hydrogène.

⇨ 3.58

3.31 Voici quelques valeurs d'enthalpies de combustion et d'hydrogénation (exprimées en kilojoules par mole) :

Combustion		*Hydrogénation*	
Propène	−2056	Propène	−125,8
Butène-1	−2716	Butène-1	−126,6
	−2708	Butène-2(*Z*)	−119,5
Butène-2(*E*) (ou trans)	−2704	Butène-2(*E*)	−115,4
Pentène-2(*E*) (ou trans)	−3362	Méthyl-2 propène	−118,7
Hexène-1	−4031	Méthyl-2 butène-2	−112,4
Méthyl-2 propène	−2701	Butadiène-1,3	−238,7
Méthyl-2 butène-2	−3351	Pentadiène-1,3	−226,1
Diméthyl-2,3 butène-2	−4006	Pentadiène-1,4	−254,1
Méthyl-2 pentène-2	−4010	Hexadiène-1,5	−252,9
Cyclopropane	−2089	Diméthyl-2,3 butadiène-1,3	−225,3
		Butyne-1	−313,5
		Cyclopentène	−112,4
		Cyclohexène	−119,5
		Cyclohexadiène-1,3	−223,2
		Benzène	−208,2
		Diphényl-1,2 éthylène(*Z*)	−109,9*
		Diphényl-1,2 éthylène(*E*)	− 86,1*

(*) Pour la réaction donnant du Diphényl-1,2 éthane

Répondez aux questions suivantes :

a) Quel genre de renseignements peut-on tirer de l'examen et de la comparaison de ces données ?

b) Pourquoi la chaleur de combustion est-elle *grosso modo* proportionnelle au poids moléculaire (ou au nombre d'atomes de carbone), alors que la chaleur d'hydrogénation ne l'est pas ?

c) Peut-on comparer entre elles directement toutes ces valeurs ? Sinon, quels sont les termes qui peuvent être regroupés et comparés d'une façon significative ? Que montre alors cette comparaison ?

⇨ 3.40

3.32 Au laboratoire de contrôle d'une raffinerie de pétrole, on doit analyser et identifier un hydrocarbure gazeux provenant d'une opération de cracking. Les moyens physiques (chromatographie en phase gazeuse, spectroscopie infrarouge, résonance magnétique nuclaire) constituent les meilleures techniques et les plus commodes, mais une panne de courant empêche d'utiliser ces appareils.

Quelqu'un propose de déterminer d'abord si cet hydrocarbure est saturé ou non, par un essai de décoloration du brome ou du permanganate de potassium, puis de mesurer le volume d'oxygène nécessaire pour la combustion d'un volume connu de ce gaz (en utilisant un eudiomètre).

A votre avis, l'idée est-elle bonne et pourra-t-on effectivement déterminer ainsi la nature du gaz inconnu ?

⇨ 3.45

3.33 Pour réaliser l'addition de l'acide hypochloreux HOCl sur un alcène on met celui-ci en contact simultané avec du chlore et de l'eau (par exemple, barbottage simultané de chlore et d'éthylène dans de l'eau).

Sachant qu'il s'établit entre le chlore et l'eau la réaction équilibrée $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HOCl$, faites l'inventaire de toutes les réactions possibles dans ces conditions.

⇨ 3.47

3.34 L'oxydation par l'ozone d'un hydrocarbure non saturé a fourni du formaldéhyde $H_2C{=}O$ et de l'aldéhyde malonique $O{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}O$.

On a déterminé qu'un échantillon de 500 mg de cet hydrocarbure absorbe, en présence de nickel, 310 ml d'hydrogène (volume mesuré dans les conditions normales de température et de pression).

Enfin, l'analyse centésimale de cet hydrocarbure a fourni les résultats suivants : C 89 %, H 11 %.

Pouvez-vous, avec ces informations, déterminer la structure de cet hydrocarbure ?

Exercez votre esprit critique sur ces informations : sont-elles suffisantes pour apporter la réponse à la question posée ? Sont-elles toutes nécessaires ? Sont-elles toutes utilisables ?

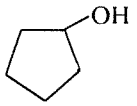
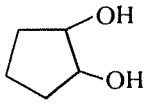
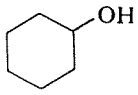
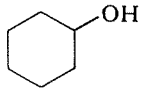
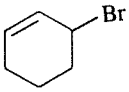
⇨ 3.46

3.35

Trouvez un enchaînement de réactions permettant de réaliser les transformations suivantes, toutes possibles en trois étapes au maximum, c'est-à-dire en préparant intermédiairement deux composés au plus.

Vous disposez de tout réactif minéral qui vous paraît nécessaire.

Avant de commencer à réfléchir, vous pouvez avoir intérêt à prendre connaissance des conseils d'ordre général qui vous sont donnés en tête des réponses à cet exercice (3.48).

	Composé de départ	*Composé d'arrivée*
a)	$CH_3—CH_2—CH_2OH$	$CH_3—CH{=}O$
b)	$CH_2{=}CH—CH_3$	$CH_3—\underset{\underset{H_3C}{\vert}}{CH}—\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{CH}—CH_3$
c)	Chlorocyclohexane	Cyclohexane (3 façons possibles)
d)		
e)	$CH_3—CH_2—C{\equiv}CH$	$CH_3—CH_2—CHOH—CH_3$
f)	$tBu—CHBr—CH_3$	$tBu—CHBr—CH_2Br$
g)	$BrCH_2—\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{CBr}—CH_3$	$BrCH_2—\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{CH}—CH_3$
h)	$Ph—CH_2—CHBr_2$	$Ph—CBr_2—CH_3$
i)	$Ph—CH_2—CHBr_2$	$Ph—CHBr—CH_2Br$
j)	$Ph—CH{=}CH_2$	$Ph—CO—CH_3$
k)		$HOOC—(CH_2)_4—COOH$
l)		

⇨ 3.48

3.36 Si l'on constate que l'addition du brome sur l'un des stéréoisomères du butène-2 conduit à un seul stéréoisomère, inactif, du dibromo-2,3 butane, peut-on en déduire la configuration de l'alcène initial ?

Représentez le dérivé dibromé obtenu en projection de Newman, dans sa conformation la plus stable.

⇨ 3.54

RÉPONSES

3.37
3.26

a) Il y a neuf hydrocarbures de formule C_7H_{16}.

C_7H_{16} est de la forme C_nH_{2n+2} ; il ne peut donc s'agir que d'une molécule saturée en chaîne ouverte. On pourrait procéder d'une première façon qui revient à établir les « filiations » dans la série des alcanes : partant des hydrocarbures saturés en C_6, on inventorie toutes les façons d'y substituer un méthyle à un hydrogène ; au besoin, on aura préalablement procédé de même à partir des hydrocarbures en C_5 pour retrouver la liste des hydrocarbures en C_6, les trois alcanes en C_5 ayant eux-mêmes été « déduits » des deux butanes.

Il est plus élégant de considérer successivement des chaînes de 7, 6, 5, etc. atomes de carbone et de rechercher pour chaque cas comment les carbones restant à utiliser peuvent se répartir entre les diverses ramifications possibles :

Nombre de carbones de la chaîne	Nombre de carbones restant à utiliser	Substituants possibles
7	0	—
6	1	1 méthyle
5	2	1 éthyle *ou* 2 méthyles
4	3	1 propyle *ou* 1 isopropyle *ou* 1 méthyle + 1 éthyle *ou* 3 méthyles

Il reste à considérer, dans chaque cas, les diverses positions possibles pour les substituants, et à éliminer les « doubles ».

— Sept carbones en ligne ; une seule possibilité :

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$ *n*-Heptane

— Six carbones en ligne + 1 méthyle; deux possibilités :

$$CH_3—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3 \qquad \text{Méthyl-2 hexane}$$

$$CH_3—CH_2—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CH_2—CH_2—CH_3 \qquad \text{Méthyl-3 hexane}$$

— Cinq carbones en ligne + un éthyle; une seule possibilité nouvelle :

$$CH_3—CH_2—\underset{\underset{CH_2—CH_3}{|}}{CH}—CH_2—CH_3 \qquad \text{Ethyl-3 pentane}$$

(l'éthyl-2 pentane est identique au méthyl-3 hexane).

— Cinq carbones en ligne + deux méthyles; quatre possibilités :

Diméthyl-2,2 pentane
Diméthyl-2,3 pentane
Diméthyl-2,4 pentane
Diméthyl-3,3 pentane

— Quatre carbones en ligne + un propyle; une seule possibilité, le propyl-2 butane identique au méthyl-3 hexane.

— Quatre carbones en ligne + un isopropyle; une seule possibilité, l'isopropyl-2 butane qui est en fait le diméthyl-2,3 pentane.

— Quatre carbones en ligne + un méthyle et un éthyle; on retrouve le diméthyl-3,3 pentane et le diméthyl-2,3 pentane.

— Quatre carbones en ligne + trois méthyles; une possibilité nouvelle :

Triméthyl-2,2,3 butane

Il est inutile de poursuivre, si ce n'est pour s'apercevoir qu'en partant d'une chaîne de trois carbones on ne retrouve que des termes déjà pris en compte.

b) Il y a 73 hydrocarbures différents de formule C_6H_{10}; sans un peu d'esprit de méthode il y a donc peu d'espoir d'en établir la liste complète.

La formule C_6H_{10}, de la forme C_nH_{2n-2}, peut être celle d'un hydrocarbure

— acyclique comportant deux doubles liaisons ou une triple liaison

— monocyclique comportant une double liaison

— bicyclique saturé.

Les hydrocarbures *acycliques non saturés* sont facilement trouvés à partir des cinq hydrocarbures saturés en C_6H_{14} et en envisageant successivement dans chaque cas :

— les allènes (enchaînement C=C=C)

— les diènes conjugués (enchaînement C=C—C=C)
— les diènes non conjugués (enchaînement C=C...C=C)
— les alcynes.

Vous devez trouver au total 23 isomères, ainsi répartis :

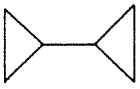
	Allènes	Diènes conjugués	Diènes non conjugués	Alcynes
Hexane normal	2	2	2	3
Méthyl-2 pentane	2	2	1	2
Méthyl-3 pentane	1	2	1	1
Diméthyl-2,2 butane	–	–	–	1
Diméthyl-2,3 butane	–	1	–	–

Les hydrocarbures *monocycliques non saturés* peuvent également être dénombrés en partant des structures saturées correspondantes, que vous pouvez d'abord chercher à établir vous-même (cycles comportant 6, 5, 4 ou 3 carbones avec, respectivement, 0, 1, 2 ou 3 carbones dans des chaînes latérales).

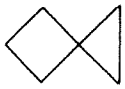
⇨ 3.44

Enfin les structures *bicycliques saturées* peuvent être de trois types :

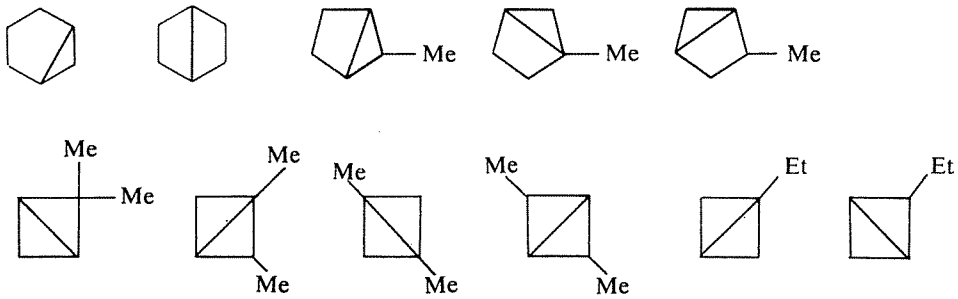
— Deux cycles distincts



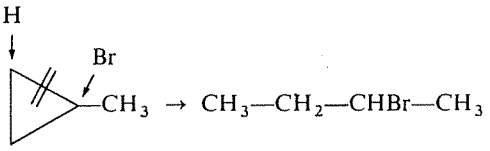
— spirannes (un carbone appartient à deux cycles) :



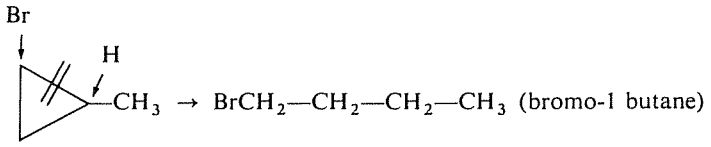
— Deux cycles accolés :



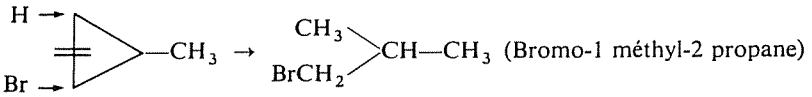
La formation du bromo-2 butane correspond au schéma : **3.38** **3.41c** **3.27**



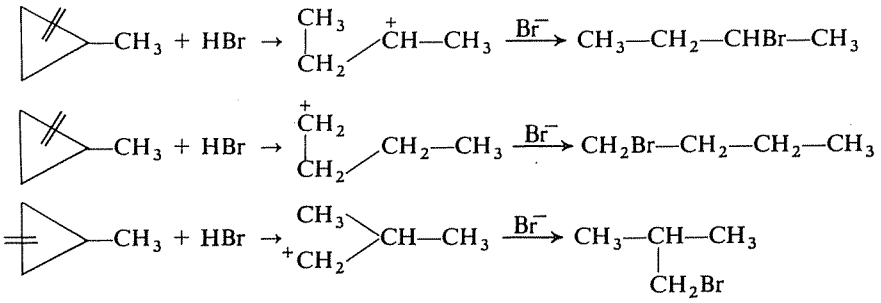
L'addition pourrait aussi avoir lieu selon le schéma suivant :



Enfin, on pourrait envisager aussi l'ouverture du cycle entre les deux carbones secondaires :



La réaction conduisant au bromo-2 butane est rendue prépondérante par le fait qu'elle est la seule à comporter le passage par un carbocation secondaire, les autres passant par l'intermédiaire de carbocations primaires :



Retournez à 3.41, d)

STOP

Les renseignements fournis sur la chloration du propane permettent de déterminer la réactivité relative des sites primaires (—CH_3) et des sites secondaires (—CH_2—), information indispensable pour pouvoir faire ensuite des prévisions à propos de la chloration du butane. **3.39** **3.57**

Sur une base purement statistique (6 H dans les deux groupes —CH_3, 2 H dans le groupe —CH_2—), il devrait se former 3 molécules de chloro-1 propane pour 1 de chloro-2 propane; s'il s'en forme 1 pour 1 (ou, si vous préférez, 3 pour 3), c'est donc que la substitution des H des groupes —CH_2— est intrinsèquement trois fois plus rapide que celle des H des groupes —CH_3 (proportion de chocs efficaces trois fois plus grande).

Le rapport entre le nombre de molécules de chloro-1 propane et de chloro-2 propane formées est donc égal à :

$$\frac{\text{Chloro-1 propane}}{\text{Chloro-2 propane}} = \underbrace{\frac{6}{2}}_{\text{Facteur statistique}} \times \underbrace{\frac{1}{3}}_{\text{Facteur de réactivité}} = 1.$$

Le même mode de calcul appliqué au butane (6 H dans les deux —CH_3, 4 H dans les deux —CH_2—) donne le résultat suivant :

$$\frac{\text{Chloro-1 butane}}{\text{Chloro-2 butane}} = \frac{6}{4} \times \frac{1}{3} = \frac{1}{2}$$

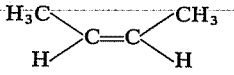
Le mélange obtenu contient donc 66 % de chloro-2 butane et 33 % de chloro-1 butane.

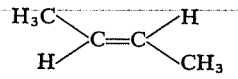
3.40
3.31

Nomenclature :

La plupart des noms cités doivent maintenant vous être familiers ou, du moins, ne plus présenter de difficultés pour vous.

Les suffixes *Z* et *E* caractérisent la configuration des alcènes :


Butène-2-(*Z*)


Butène-2-(*E*)

Les diènes cités sont les suivants :

Butadiène-1,3 : $H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$

Pentadiène-1,3 : $H_2C{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$

Pentadiène-1,4 : $H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$

Hexadiène-1,5 : $H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$

Diméthyl-2,3 butadiène-1,3 : $H_2C{=}C(H_3C){-}C(CH_3){=}CH_2$

Cyclohexadiène-1,3 :

a) La comparaison des chaleurs de combustion et d'hydrogénation (et, plus généralement, des chaleurs de réaction) peut apporter des renseignements sur la stabilité des molécules et sur les différences de stabilité entre elles (cf. 2.8 et 2.68).

b) La combustion comporte la destruction complète de la molécule et la formation d'un nombre de molécules de CO_2 et H_2O d'autant plus grand que la molécule initiale comportait un plus grand nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène. La combustion d'une molécule en C_{10} donne autant de molécules de CO_2 que la combustion de deux molécules en C_5 et il est donc normal que la chaleur produite soit approximativement proportionnelle au poids moléculaire,

Au contraire, l'hydrogénation d'un alcène concerne exclusivement la double liaison et il s'agit de la même réaction quel que soit le nombre

d'atomes de carbone présents par ailleurs dans la molécule. L'hydrogénation d'un alcène en C_{10} ne consomme pas plus d'hydrogène que celle d'un alcène en C_5 et il est donc également normal que la chaleur de réaction soit *grosso modo* proportionnelle au nombre de doubles liaisons dans la molécule, mais non à sa masse ou au nombre de carbones qu'elle comporte.

c) On ne peut comparer les enthalpies de deux ou plusieurs réactions que si l'état final est le même pour toutes, sinon il n'est pas possible de séparer ce qui est dû à une différence de stabilité des molécules initiales et ce qui est dû à une différence de stabilité des produits formés.

Sous cette réserve, les différences d'enthalpie de réaction mesurent les différences de stabilité des molécules initiales : plus la réaction est exothermique, moins la molécule initiale est stable (on « part de plus haut »).

Examinez donc, ou réexaminez, le tableau de chiffres à la lumière de cette remarque.

En ce qui concerne la *combustion*, on peut valablement comparer tous les isomères, quelle que soit leur structure (linéaire, ramifiée ou cyclique) puisque, par définition, leur combustion donne le même nombre de molécules de CO_2 et H_2O. Exemples :

C_3H_6	Propène	−2056	Effet de la contrainte du cycle en C_3, qui déstabilise la molécule.
	Cyclopropane	−2089	
C_4H_8	Butène-1	−2716	1) Plus la double liaison est substituée, plus la molécule est stable. 2) L'encombrement stérique entre les méthyles de la forme *Z* rend celle-ci moins stable que la forme *E*.
	Butène-2-(*Z*)	−2708	
	Butène-2-(*E*)	−2704	
	Méthyl-2 propène	−2701	
C_5H_{10}	Pentène-2-(*E*)	−3362	Effet stabilisateur d'une substitution croissante autour de la double liaison.
	Méthyl-2 butène-2	−3351	
C_6H_{12}	Hexène-1	−4031	idem
	Méthyl-2 pentène-2	−4010	
	Diméthyl-2,3 butène-2	−4006	

Les comparaisons entre les chaleurs d'*hydrogénation* ne peuvent être faites qu'entre réactions conduisant au *même* hydrocarbure saturé; on ne peut donc plus comparer deux isomères dont l'un serait linéaire et l'autre ramifié.

On peut faire les rapprochements suivants :

Hydrog^{ion} → *n*-Butane	Butène-1	−126,6	Effet de substitution et effet stérique (cf. chaleurs de combustion).
	Butène-2-(*Z*)	−119,5	
	Butène-2-(*E*)	−115,4	
	Butadiène-1,3	−238,7	Energie de résonance (cf. 2.68).
	Butyne-1	−313,5	Grande instabilité des alcynes.
Hydrog^{ion} → *n*-Pentane	Pentadiène-1,3	−226,1	Mise en évidence de l'énergie de résonance.
	Pentadiène-1,4	−254,1	
Hydrog^{ion} → Cyclohexane	Cyclohexène	−119,5	Mise en évidence de l'énergie de résonance (cf. 2.68).
	Cyclohexadiène-1,3	−223,2	
	Benzène	−208,2	
Hydrog^{ion} → $PhCH_2$—CH_2Ph	Diphényl-1,2 éthylène-Z	−109,9	Effet stérique particulièrement important
	Diphényl-1,2 éthylène-E	− 86,1	

Réfléchissez encore à ceci : le cyclopentène est, *a priori*, moins stable que le cyclohexène, car le carbone éthylénique (angle valentiel 120°) est certainement moins « à l'aise » dans un cycle en C_5 (angle au sommet 108°) que dans un cycle en C_6 (angle au sommet 120°). Que signifie alors cette constatation que l'hydrogénation du cyclopentène est moins exothermique que celle du cyclohexène ?

⇨ 3.43

3.41
3.27

Dans ce genre d'exercice il faut, avant d'entrer dans le détail, essayer de percevoir l'idée directrice : fonction des composés mis en jeu et nature des réactions; ensuite seulement vous passerez à l'identification des composés.

a) Dans la première réaction, un composé **A** subit l'enlèvement d'un proton par la base NH_2^-. **A** est donc un composé possédant un hydrogène labile et il n'est pas interdit de penser d'ores et déjà que ce peut être un alcyne vrai; en tout cas, **B** est nécessairement un anion (bilan et conservation des charges électriques).

Cet anion, réagissant avec $CH_3—CH=O$, s'additionne (puisque le second membre ne fait apparaître qu'un seul composé organique). Cette addition donne encore nécessairement un anion et il apparaît que celui-ci, fonctionnant comme une base, reçoit un proton de la molécule d'eau dont il reste alors OH^-.

Enfin, le composé **C** se deshydrate pour donner un hydrocarbure à la fois éthylénique et acétylénique. Cette troisième réaction doit donc être la création d'une double liaison par deshydratation d'un alcool possédant déjà la triple liaison; cette hypothèse « cadre » avec la seconde réaction, puisque l'addition d'un carbanion sur un groupe carbonyle ($>C=O$) donne précisément un alcool, et avec l'hypothèse faite sur la nature de **A**.

Puisque la clé du problème est donnée à la fin, il faut donc maintenant procéder « à reculons ».

L'hydrocarbure final pourrait provenir de la deshydratation de deux alcools :

$$CH_3—C\equiv C—CHOH—CH_3 \quad \text{et} \quad CH_3—C\equiv C—CH_2—CH_2OH$$

mais seul le premier peut résulter d'une addition sur l'acétaldéhyde $CH_3—CH=O$, selon la réaction

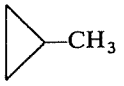
$$R^- + CH_3—CH=O \rightarrow R—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—O^- \xrightarrow{H_2O} R—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—OH + OH^-$$

Il devient donc clair que **B** est le carbanion $CH_3—C\equiv C^-$ et que **A** est l'alcyne $CH_3—C\equiv CH$.

b) Il s'agit d'une alternance de deshydratation et d'hydratation, à partir d'un alcool connu. **D** est donc un alcène, **E** un alcool et **F** de nouveau un alcène; il reste seulement à appliquer correctement les règles d'orientation.

D ne peut être que $CH_3—CH_2—CH=CH_2$ (Butène-1) et son hydratation conduit à $CH_3—CH_2—CHOH—CH_3$ (Butanol-2); la deshydratation de ce dernier donne préférentiellement $CH_3—CH=CH—CH_3$.

c) L'action du zinc sur un dérivé dihalogéné 1,3 provoque une cyclisation en cyclopropane; **G** est donc le méthylcyclopropane



La deuxième réaction est une addition (une seule molécule formée), avec ouverture du cycle; la comparaison des deux formules brutes (**G** : C_4H_8; Bromo-2 butane : C_4H_9Br) montre, si nécessaire, que le composé **H** ne peut être que HBr.

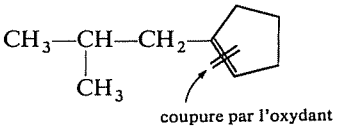
L'addition de HBr sur le méthylcyclopropane pourrait donner d'autres résultats. Voyez-vous lesquels? Pouvez-vous justifier l'obtention préférentielle du Bromo-2 butane?

⇨ 3.38

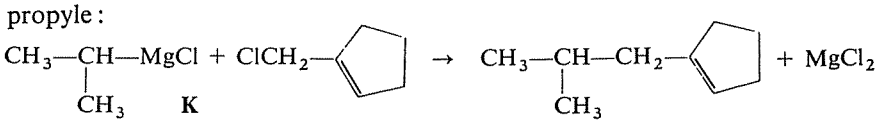
d) La première réaction est une addition, puisqu'elle donne seulement **J**. On peut donc penser que **I** est un alcène et **J** un dérivé halogéné RCl, hypothèse confirmée par la seconde réaction qui fait intervenir du magnésium et consiste donc certainement à préparer un organomagnésien RMgCl à partir de **J**.

Dans la troisième réaction, cet organomagnésien est opposé à un halogénure, dont le chlore est remplacé par le radical R de RMgCl. Le cycle non saturé de cet halogénure subsiste dans **L**, ce qui explique la possibilité d'une oxydation par $KMnO_4$, avec ouverture du cycle.

Il faut évidemment commencer par reconstituer **L** : les deux carbones portant des fonctions oxygénées sont ceux qui étaient unis par la double liaison dans **L**, dont la structure était donc :



Dès lors il est clair que l'organomagnésien a apporté le groupe isopropyle :



J était donc le chlorure d'isopropyle, provenant de l'addition de HCl sur le propène.

e) **M** → **N** : deshydratation d'un alcool (formation d'un alcène).

N → **O** : addition du brome sur un alcène (formation d'un dérivé vic-dihalogéné).

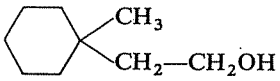
O → **P** : double deshydrohalogénation (création d'une triple liaison).

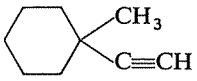
P → **Q** : arrachement d'un hydrogène labile par la base NH_2^-.

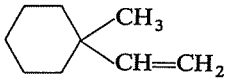
Q → **R** : substitution de Br par un carbanion.

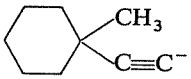
STOP

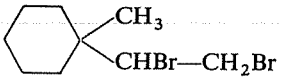
La dernière réaction permet l'identification de **N**

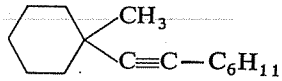
M 

P 

N 

Q 

O 

R 

STOP

M ne pourrait-il pas être un autre alcool ?

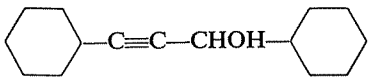
Il n'est pas contradictoire avec ces données que **M** puisse également être l'alcool secondaire $C_6H_{10}(CH_3)$ $(CHOH—CH_3)$ puisque sa deshydratation ne pourrait donner que **N** (la présence du méthyle interdit en effet que la double liaison se forme avec le carbone du cycle portant la chaîne latérale).

3.42 **3.28** STOP

A la différence de l'exercice précédent, le problème est ici posé sous la forme d'un texte et non d'un schéma. Vous aurez toujours avantage en ce cas, pour y voir plus clair, à établir d'abord pour votre propre compte un schéma.

$$\mathbf{A}\ (C_8H_{14}) \xrightarrow{Br_2} \mathbf{B}\ (C_8H_{14}Br_2)$$

$$\mathbf{B} \xrightarrow{NH_2^-} \mathbf{C}\ (C_8H_{12}) \xrightarrow{NH_2^-} \mathbf{D}\ (C_8H_{11}Na)$$

$$\mathbf{A} \xrightarrow{\text{oxydant}} \mathbf{E}\ (C_7H_{12}O) \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ \mathbf{D}}$$ 

L'étape suivante de votre réflexion doit consister, sans entrer dans les détails, et sans chercher déjà des « formules », à vous faire une idée générale des composés et des réactions mis en jeu.

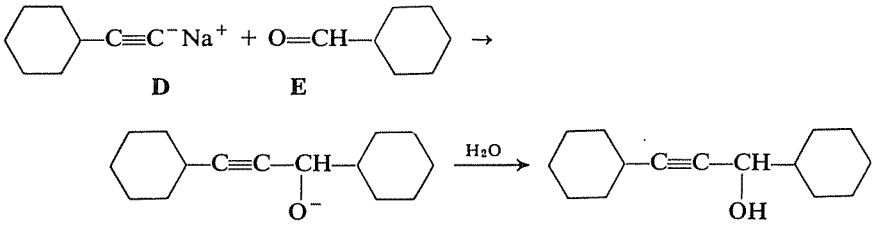
A, de la forme C_nH_{2n-2}, peut être un diène, un alcyne ou un alcène cyclique; le fait qu'il fixe seulement une molécule de brome fait opter pour cette dernière éventualité.

L'action d'une base forte comme NH_2^- sur un dérivé dihalogéné conduit à un alcyne et l'existence de la seconde étape, aboutissant à un dérivé sodé, indique qu'il s'agit d'un alcyne vrai.

L'oxydation de l'alcène **A** provoque la coupure de la double liaison et la formation de composés carbonylés. Puisqu'on ne perd qu'un carbone, l'alcène **A** doit donc être de la forme R—CH=CH_2 (et rappelez-vous que R doit contenir un cycle).

Dans ces conditions, la dernière réaction doit être celle d'un alcyne sodé (R—C≡C—Na) sur un composé carbonylé pour donner un alcool acétylénique, ce qui se vérifie.

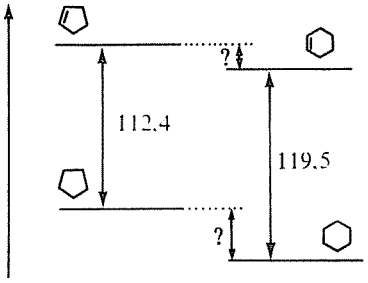
Il est clair alors que cette dernière réaction est la suivante :



et il devient facile d'identifier les autres composés :

A : C_6H_{11}—CH=CH_2 **B** : C_6H_{11}—CHBr—CH_2Br **C** : C_6H_{11}—C≡CH

Cela signifie que le cyclopentane est également moins stable que le cyclohexane et que leur différence de stabilité est encore plus grande que celle qui existe entre le cyclopentène et le cyclohexène. **3.43** **3.40**



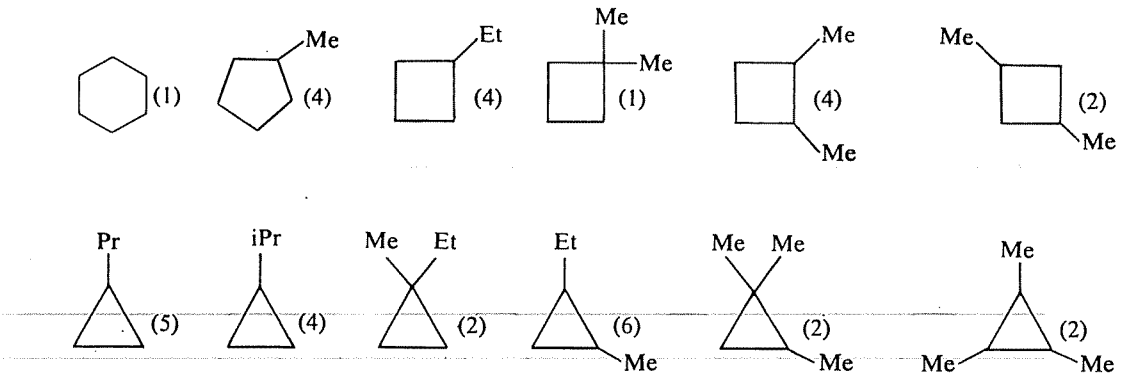
Les données dont vous disposez ici ne permettent pas, toutefois, d'estimer ces différences, ni au départ ni à l'arrivée.

L'instabilité relative du cyclopentane s'explique ainsi : il n'y a pratiquement pas plus de contrainte angulaire que dans le cyclohexane, (108° au

lieu de 109,5°) mais les liaisons C—H de deux carbones adjacents sont éclipsées alors que dans le cyclohexane (forme chaise) elles sont décalées.

3.44
3.37

Il y a douze hydrocarbures cycliques saturés de formule C_6H_{12}, et les chiffres entre parenthèses indiquent le nombre de molécules non saturées (une double liaison) possibles dans chaque cas. Les possibilités d'isomérie stérique ne sont pas envisagées.



3.45
3.32

Supposons que le test ait indiqué qu'il s'agit d'un alcane.

La combustion d'un alcane correspond à l'équation générale

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2} O_2 \rightarrow n\,CO_2 + (n+1)\,H_2O$$

ce qui signifie que pour brûler exactement une mole d'alcane gazeux en C_n (soit 22,4 litres mesurés à 0° et sous 760 mm de mercure) il faut $(3n+1)/2 \times 22{,}4$ litres d'oxygène. Il y a donc une relation directe entre le volume d'oxygène consommé et le nombre de carbones, donc la nature, de l'alcane.

Il en serait de même (avec une relation différente) s'il s'agissait d'un alcène.

Ayant tenu ce raisonnement, le chimiste qui a fait la proposition exécute la mesure et trouve qu'il faut 130 ml d'oxygène pour brûler 20 ml de l'hydrocarbure. Peut-il, en possession de ce résultat, déterminer la nature exacte de ce gaz?

⇨ 3.49

Il faut d'abord avoir une idée précise du type d'information que l'on peut tirer de chaque indication fournie. 3.46 3.34

L'analyse centésimale permet d'établir la formule brute, à condition de connaître la masse molaire; en l'absence de ce dernier renseignement, la formule brute ne peut être établie qu'à un facteur entier près.

La connaissance du volume d'hydrogène absorbé par une masse connue du composé détermine le rapport entre le nombre de doubles liaisons et la masse molaire (cf. plus loin) mais ne permet pas, dans l'absolu, de déterminer ni ce nombre, ni cette masse.

La nature des fragments formés par ozonolyse, compte tenu de la présence d'un composé bifonctionnel (aldéhyde malonique), ne permet pas de reconstituer directement la structure de l'hydrocarbure initial celui-ci peut en effet comporter un ou plusieurs motifs structuraux $=CH—CH_2—CH=$ et il faudrait, là encore, connaître soit la masse molaire soit la formule brute, soit encore le nombre de doubles liaisons.

On peut cependant faire des hypothèses : d'après la nature des fragments obtenus, la structure du composé peut être :

$H_2C=CH—CH_2—CH=CH_2$ (M = 68)

$H_2C=CH—CH_2—CH=CH—CH_2—CH=CH_2$ (M = 108)

$H_2C=CH—CH_2—CH=CH—CH_2—CH=CH—CH_2—CH=CH_2$ (M = 148)

etc.

D'autre part, si 500 mg du composé absorbent 310 ml d'hydrogène, il en faut 36 g pour absorber 22,4 litres (1 mole) d'hydrogène. Donc ce composé peut correspondre à l'une ou l'autre des définitions ci-après :

M = 36, avec une double liaison

M = 72, avec deux doubles liaisons

M = 108, avec trois doubles liaisons

M = 144, avec quatre doubles liaisons

etc.

Seule la troisième hypothèse est conciliable avec la liste des structures possibles établie précédemment.

On aurait pu procéder de même à partir de la composition centésimale, qui permet de calculer que la formule brute du composé est de la forme $(C_4H_6)_n$, c'est-à-dire C_4H_6, C_8H_{12}, $C_{12}H_{18}$, etc. Seule la formule C_8H_{12} correspond à l'une des structures chimiquement possibles (et inversement, seule cette structure correspond à l'une des formules brutes possibles).

Donc certaines des informations fournies font « double emploi »; par contre la connaissance de la masse molaire aurait été utile pour parvenir plus directement au résultat. Sa détermination pourrait constituer une vérification expérimentale de la solution trouvée.

3.47
3.33

Il peut résulter de l'opération la formation de quatre produits différents.

Les entités présentes dans le milieu sont au nombre de six : Cl_2, $H_2C{=}CH_2$, H_2O, H^+ (ou H_3O^+), Cl^- et HOCl (acide faible très peu dissocié). Quelles sont celles qui peuvent réagir avec l'éthylène ou, en d'autres termes, quelles sont celles qui constituent des réactifs *électrophiles ?*

En fait, seuls Cl_2 et H^+ sont aptes à réagir avec la double liaison :

$$H_2C{=}CH_2 + H^+ \rightarrow H_3C{-}\overset{+}{C}H_2$$

$$H_2C{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow ClCH_2{-}\overset{+}{C}H_2 + Cl^-$$

Il peut donc exister dans le milieu, à titre d'intermédiaire réactionnel, les deux carbocations ci-dessus, et il convient maintenant de rechercher quels réactifs *nucléophiles* peuvent réagir avec eux.

Ce ne peuvent être que Cl^- et H_2O :

$$H_3C{-}\overset{+}{C}H_2 + Cl^- \rightarrow H_3C{-}CH_2Cl$$

$$ClCH_2{-}\overset{+}{C}H_2 + Cl^- \rightarrow ClCH_2{-}CH_2Cl$$

$$H_3C{-}\overset{+}{C}H_2 + H_2O \rightarrow H_3C{-}CH_2{-}\overset{+}{O}H_2 \rightarrow H_3C{-}CH_2OH + H^+$$

$$ClCH_2{-}\overset{+}{C}H_2 + H_2O \rightarrow ClCH_2{-}CH_2{-}\overset{+}{O}H_2 \rightarrow ClCH_2{-}CH_2OH + H^+$$

Il peut donc se former quatre produits, le Chloro-1 éthane, le Dichloro-1,2 éthane, l'Ethanol (alcool éthylique) et le Chloro-2 éthanol (ou Chlorhydrine). En fait, c'est la formation de ce dernier qui est la plus rapide, de sorte qu'il constitue le produit principal.

3.48
3.35

Quelques conseils d'ordre général, pour commencer :

— Ne considérez d'abord que la fonction des composés concernés, ne vous perdez pas dans le détail de leur structure particulière et posez-vous le problème en termes généraux.

— Il existe le plus souvent moins de modes de préparation possibles du produit final que de réactions imaginables à partir du composé initial. Si vous cherchez d'emblée à faire un inventaire de toutes les voies possibles à partir de celui-ci, vous parviendrez en général difficilement à discerner celle qui, après plusieurs réactions successives, peut vous conduire au résultat cherché. Il y a donc le plus souvent intérêt à procéder « à reculons », c'est-à-dire à rechercher parmi les quelques réactions pouvant donner le produit attendu celle qui met en jeu le composé apparemment le plus facile à obtenir à partir du produit de départ imposé.

— Comparez le nombre d'atomes de carbone au départ et à l'arrivée; c'est souvent une indication très utile pour opérer une sélection parmi les préparations possibles du produit à obtenir.

a) Passage d'un alcool à un aldéhyde, avec perte d'un carbone.

Les questions qu'il faut vous poser : Quelles réactions connais-je qui soient capables de couper une chaîne carbonée? Peut-on obtenir ainsi directement un aldéhyde? Peut-on appliquer la réaction directement à un alcool? Sinon à quel type de molécules? Comment l'obtenir à partir d'un alcool?

⇨ 3.51

b) Synthèse d'un alcane symétrique, avec doublement du nombre des carbones. Quelles réactions utiliser, compte tenu de ces remarques? Quel composé de départ doit-on posséder? Comment l'obtenir à partir du propène?

⇨ 3.52

c) Il y a plusieurs façons de réduire (pourquoi est-ce une réduction?) un dérivé halogéné en alcane. Recherchez comment on peut obtenir un alcane sans changer le nombre des carbones; demandez-vous également ce que l'on peut obtenir, d'une manière générale, en éliminant l'halogène d'un dérivé halogéné RX afin de revenir à un hydrocarbure (est-ce un alcane? Sinon peut-on transformer le produit obtenu en un alcane?).

⇨ 3.53

d) Vous ne connaissez pas (et il n'existe pas) de moyen pour faire « apparaître » une seconde fonction alcool à côté de la première. Il ne faut donc pas hésiter à perdre la première, pour préparer un intermédiaire à partir duquel il sera possible de créer deux fonctions alcool.

⇨ 3.56

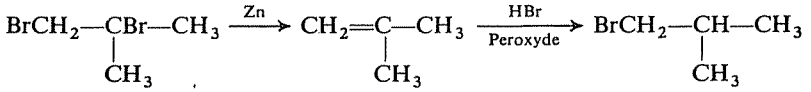
e) Quelle(s) réaction(s) conduisant à un alcool (sans changement du nombre d'atomes de carbone) connaissez-vous? A quel composé faut-il l'appliquer? (Quelle fonction? Quel terme précis en ce cas?). Comment obtenir cet intermédiaire à partir du butyne-1 ?

⇨ 3.50

f) Connaissez-vous plusieurs façons d'obtenir un dérivé vic-dihalogéné (les deux halogènes sur deux carbones voisins)? Quelle molécule faut-il? Peut-on la préparer directement à partir de la matière première donnée?

⇨ 3.55

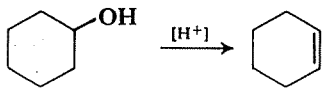
g) Vous savez « faire sauter » un halogène pour le remplacer par un hydrogène (cf. 3.53), mais ici le problème est de n'en supprimer qu'un seul. La seule solution est de les éliminer tous les deux puis d'en réintroduire un (attention cependant à la nécessité de pouvoir le réintroduire dans la position voulue) :



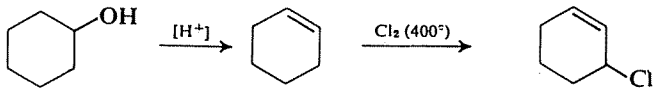
h) $Ph—CH_2—CHBr_2 \xrightarrow{OH^-} Ph—C{\equiv}CH \xrightarrow{HBr} Ph—CBr_2—CH_3$

i) $Ph—CH_2—CHBr_2 \xrightarrow{OH^-} Ph—C{\equiv}CH \xrightarrow[{[Pd]}]{H_2} Ph—CH{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2}$
$Ph—CHBr—CH_2Br$

j) $Ph—CH{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2} Ph—CHBr—CH_2Br \xrightarrow{OH^-} Ph—C{\equiv}CH$
$\xrightarrow[{[Hg^{++}]}]{H_2O} Ph—CO—CH_3$

k) 

$\xrightarrow{KMnO_4\ conc.} HOOC—(CH_2)_4—COOH$

l) 

3.49
3.45

Pour brûler une mole il aurait fallu un volume d'oxygène égal (en ml) à

$$\frac{130 \times 22\,400}{20}$$

On peut donc écrire que

$$\frac{3n+1}{2} = \frac{130}{20}$$

d'où $n = 4$. La formule brute de l'alcane est donc C_4H_{10}, mais ce peut être du butane normal ou de l'isobutane. La méthode eut été parfaite pour identifier de l'éthane ou du propane, mais elle ne peut évidemment pas permettre de distinguer des isomères.

3.50
3.48e

$CH_3—CH_2—C{\equiv}CH \xrightarrow[{[Pd]}]{H_2} CH_3—CH_2—CH{=}CH_2 \xrightarrow[{[H^+]}]{H_2O}$
$CH_3—CH_2—CHOH—CH_3$

Variante :

$CH_3—CH_2—C{\equiv}CH \xrightarrow[{[Hg^{++}]}]{H_2O} CH_3—CH_2—CO—CH_3 \xrightarrow[{[Ni]}]{H_2}$
$CH_3—CH_2—CHOH—CH_3$

Retournez à 3.35 f

3.51
3.48a

$CH_3—CH_2—CH_2OH \xrightarrow{[H^+]} CH_3—CH{=}CH_2 \xrightarrow[{2)\ H_2O}]{1)\ O_3} CH_3—CH{=}O +$
$+ H_2C{=}O + H_2O_2$

Retournez à 3.35 b

3.52
3.48b

Il peut s'agir d'une réaction de Wurtz, avec deux molécules du même dérivé halogéné, ou d'une synthèse par les organomagnésiens :

— $CH_3—CH{=}CH_2 + HCl \rightarrow CH_3—CHCl—CH_3$

$$2\,CH_3—CHCl—CH_3 + 2\,Na \rightarrow CH_3—\underset{\underset{H_3C}{|}}{CH}—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CH_3 + 2\,NaCl$$

— $CH_3—CH{=}CH_2 \xrightarrow{HCl} CH_3—CHCl—CH_3 \xrightarrow{Mg} CH_3—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—MgCl$

$$CH_3—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—MgCl + CH_3—CHCl—CH_3 \rightarrow CH_3—\underset{\underset{H_3C}{|}}{CH}—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CH_3$$

Retournez à 3.35c

3.53
3.48c

Trois façons :

— $RX + H_2 \xrightarrow{[catal.]} RH + HX$

— $RX \xrightarrow{Mg} RMgX \xrightarrow{H_2O} RH + XMgOH$

— $RX \xrightarrow{OH^-} \text{Alcène} \xrightarrow[{[Ni]}]{H_2} \text{Alcane}$

La transformation $>C—X \rightarrow >C—H$ est une réduction en ce sens que le nombre d'oxydation du carbone diminue de 2 en valeur algébrique; on remplace en effet sur un carbone un élément plus électronégatif que lui par un élément moins électronégatif que lui. Dans le cas d'un carbone secondaire, comme ici, ce nombre passe de 0 à -2.

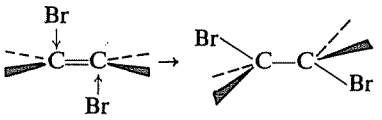
Retournez à 3.35d

3.54
3.36

Le bilan de la réaction est

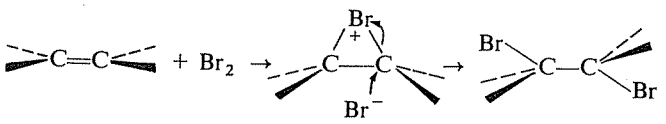
$$CH_3—CH{=}CH—CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_3—\overset{*}{C}HBr—\overset{*}{C}HBr—CH_3$$

et il importe de se souvenir ici qu'il s'agit d'une « trans-addition » c'est-à-dire que la configuration du produit formé correspond à une approche des deux atomes de brome par les deux faces opposées de la molécule initiale

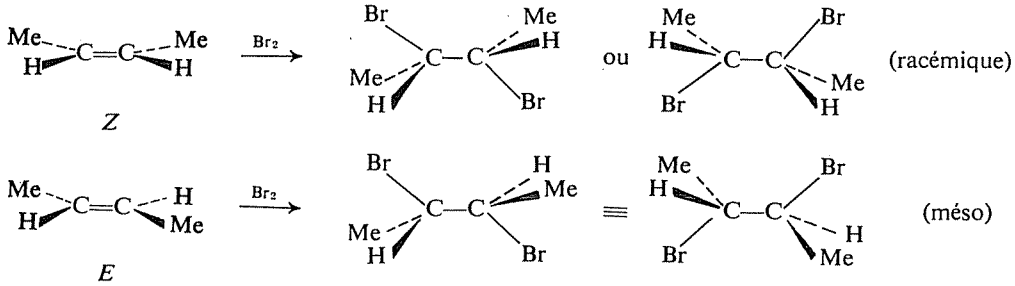


Il ne s'agit cependant encore là que d'un « bilan stéréochimique », puisque le processus est plus complexe et comporte la formation intermé

diaire d'un ion ponté (ion bromonium) :

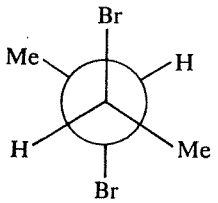


STOP Le plus simple maintenant est de chercher le résultat de l'addition du brome sur chacun des stéréoisomères du butène-2 :



La réaction faite avec la forme *Z* conduit à un racémique dédoublable en deux énantiomères optiquement actifs (obtenus en proportion égale par suite de l'égale probabilité d'une attaque de Br^- sur l'un ou l'autre des carbones dans l'ion bromonium). La forme *E* conduit à une configuration méso unique et inactive.

La conformation privilégiée de cette forme méso est celle où les deux bromes (volumineux et porteurs de charges partielles négatives) sont opposés:

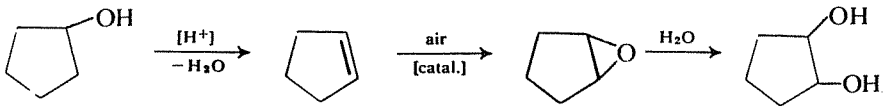


3.55 **3.48f**

$$tBu—CHBr—CH_3 \xrightarrow{OH^-} tBu—CH{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2} tBu—CHBr—CH_2Br$$

Retournez à 3.35 g

3.56 **3.48d**

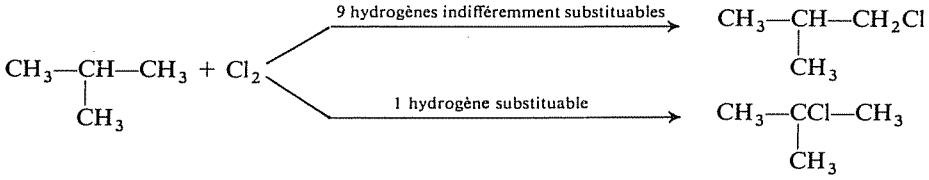


Retournez à 3.35 e

Il n'a pas pensé qu'il intervient dans cette réaction un facteur statistique.

3.57
3.29

La réaction nécessite un choc entre Cl• et un H de la molécule d'isobutane, or celle-ci possède neuf hydrogènes portés par des carbones primaires (dont la substitution donne du chlorure d'isobutyle) et un seul hydrogène porté par le carbone tertiaire (dont la substitution donne le chlorure de tertiobutyle).



En conséquence, les chocs entre un atome de chlore et un H d'un groupe $—CH_3$ sont neuf fois plus fréquents que les chocs avec le H du groupe $—\underset{|}{C}H—$ et, à réactivité égale de ces deux sites, on devrait obtenir neuf fois plus de chlorure d'isobutyle que de chlorure de tertiobutyle.

En fait, tous les chocs ne sont pas suivis de réaction et c'est ici que s'introduit la notion de réactivité propre de chacun des deux types d'hydrogènes dans l'isobutane. La proportion de « chocs efficaces » est 4,5 fois plus forte lors des collisions entre Cl• et $—\underset{|}{C}H—$ que lors des collisions entre Cl• et $—CH_3$. La raison en est que la formation d'un radical tertiaire nécessite moins d'énergie (énergie d'activation) que celle d'un radical primaire, les premiers étant d'une façon générale plus stables que les seconds.

La proportion dans laquelle se forment les deux chlorures résulte donc de la combinaison de ces deux facteurs :

$$\frac{\text{chlorure d'isobutyle}}{\text{chlorure de tertiobutyle}} = \underset{\text{Facteur statistique}}{\frac{9}{1}} \times \underset{\text{Facteur de réactivité}}{\frac{1}{4{,}5}} = 2$$

Il est donc normal d'avoir obtenu 2/3 de chlorure d'isobutyle et 1/3 de chlorure de tertiobutyle.

N.B. Le chlorure de tertiobutyle se prépare très facilement, et avec un très bon rendement, par une réaction de l'alcool tertiobutylique $(CH_3)_3C—OH$ avec l'acide chlorhydrique (cf. étude de la fonction alcool).

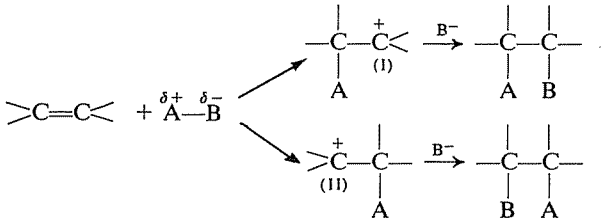
Si vous avez bien compris ces explications, vous devez être capable de calculer la proportion dans laquelle on obtiendrait le chloro-1 butane et le chloro-2 butane par chloration directe du butane, sachant que, dans les mêmes conditions, la chloration du propane fournit des quantités égales de chloro-1 propane et de chloro-2 propane.

⇨ 3.39

3.58
3.30

Selon une formulation courante de la règle de Markownikov : « L'hydrogène se porte sur le carbone déjà le plus hydrogéné. » Outre que cet énoncé ne permet pas de prévoir le sens de l'addition de réactifs non hydrogénés (ICl par exemple), il est souvent contredit par l'expérience.

En fait, aucun énoncé simple de ce genre ne permet de prévoir tous les cas et il faut se référer au mécanisme de l'addition électrophile sur la double liaison (cf. 2.66) :



Les réactions passant préférentiellement par l'intermédiaire le plus stable, c'est en comparant la stabilité des deux carbocations intermédiaires (I et II ci-dessus) que l'on peut valablement prévoir, dans tous les cas, le sens de l'addition.

A vous de raisonner ainsi dans les divers exemples proposés. Pensez à tous les facteurs susceptibles de stabiliser un carbocation : effet inductif (cf. 2.4 E et 2.10 A), effet de conjugaison et de délocalisation de la charge (cf. 2.10 D et E).

a) Les deux intermédiaires possibles sont $CH_3—\overset{+}{C}H—F$ et $\overset{+}{C}H_2—CH_2—F$; le premier bénéficie, par rapport au second, d'une possibilité de résonance grâce aux doublets libres du fluor :

$$CH_3—\overset{+}{C}H—\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{F}}: \leftrightarrow CH_3—CH=\underset{\cdot\cdot}{\overset{+}{F}}:$$

La réaction donne donc préférentiellement $CH_3—CHF_2$ (plutôt que $FCH_2—CH_2F$).

b) $CH_3—\overset{+}{C}H—CCl_3$ et $\overset{+}{C}H_2—CH_2—CCl_3$ ne possèdent ni l'un ni l'autre une structure résonnante et seul l'effet inductif attractif du groupe $—CCl_3$ peut donc modifier la stabilité de ces deux carbocations. La proximité d'un atome déficitaire et d'un groupe attracteur est toujours défavorable à la stabilité, puisque le déficit (charge positive) s'en trouve encore accentué; le second carbocation est donc, de ce point de vue, le moins « déstabilisé ».

Le produit à attendre de cette réaction est $CH_2Cl—CH_2—CCl_3$.

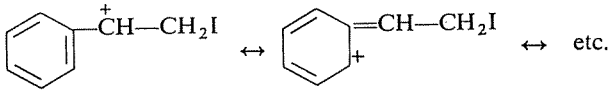
c) L'effet mésomère dû à l'oxygène stabilise $CH_3—\overset{+}{C}H—O—CH_3$ par rapport à $\overset{+}{C}H_2—CH_2—OCH_3$:

$$CH_3—\overset{+}{C}H—\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}—CH_3 \leftrightarrow CH_3—CH=\underset{\cdot\cdot}{\overset{+}{O}}—CH_3$$

On obtiendra donc $CH_3—CHBr—OCH_3$.

d) Première question à se poser : Comment ICl (chlorure d'iode) se dissocie-t-il ? Cl étant plus électronégatif que I, il se forme I^+ et Cl^- et c'est le fragment électrophile I^+ qui attaque le premier la double liaison.

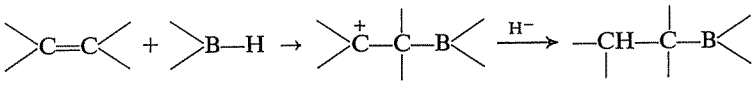
Les deux carbocations qui peuvent en résulter sont donc $Ph—\overset{+}{C}H—CH_2I$ et $Ph—CHI—\overset{+}{C}H_2$, et il est évident que le premier est stabilisé par résonance :



On obtient donc $Ph—CHCl—CH_2I$.

e) H_2S ne peut s'additionner que sous la forme H^+SH^-, pour donner un « thiol » ou « thioalcool » $—\underset{|}{CH}—\overset{|}{\underset{|}{C}}—SH$. La formation préférentielle du carbocation tertiaire plutôt que secondaire conduit à tBu—SH comme produit principal de la réaction.

f) Le bore B étant moins électronégatif que l'hydrogène, la rupture d'une liaison $>B—H$ donne $>B^+H^-$; c'est donc le bore qui constitue ici le réactif électrophile et qui se fixe en premier sur la double liaison :



Avec le propène :

$$CH_3—CH=CH_2 + BH_3 \rightarrow CH_3—\overset{+}{C}H—CH_2—BH_2 \xrightarrow{H^-} CH_3—CH_2—CH_2—BH_2$$

La réaction peut se reproduire avec les deux autres H de BH_3 et on obtient finalement Pr_3B.

g) Le groupe $—CO_2C_2H_5$ exerce un effet inductif-attractif et, pour la même raison que dans l'exemple b), on obtient principalement

$$CH_2Br—CH_2—CO_2C_2H_5.$$

h) Ici les intermédiaires possibles sont des radicaux, mais le principe de raisonnement demeure le même.

Les deux radicaux possibles sont :

$$\dot{C}H_2—CHBr—CO_2C_2H_5 \quad \text{et} \quad CH_2Br—\dot{C}H—CO_2C_2H_5$$

Les radicaux secondaires sont plus stables que les radicaux primaires et ici, ne s'agissant pas d'un intermédiaire chargé électriquement, la proximité plus ou moins grande du groupe attracteur $—CO_2C_2H_5$ n'a pas d'influence. La réaction conduira donc au dérivé $CH_2Br—CH_2—CO_2C_2H_5$.

Remarque : Vous avez dû apprendre que, selon la présence ou l'absence d'un peroxyde, le sens de l'addition de HBr (par exemple) s'inversait. C'est vrai dans le cas du propène, mais vous pouvez constater ici qu'il n'en est pas toujours ainsi [comparaison de g) et h)] et cet exemple doit vous montrer le danger des généralisations trop hâtives.

Il est commode d'avoir des « repères » sous la forme du règles simples mais, en les appliquant, ne vous dispensez jamais de réfléchir.

CHAPITRE 4

Le cycle benzénique*

Vous êtes supposé(e) connaître

- *Les caractères géométriques et électroniques du cycle benzénique.*
- *L'existence, les conditions et le résultat des principales réactions du cycle benzénique :*
  - *Additions : hydrogène, halogènes.*
  - *Substitutions : halogénation, nitration, sulfonation, alkylation, acylation.*
  - *Oxydation (cycle et chaîne latérale).*
- *Le mécanisme de la substitution électrophile et les règles d'orientation pour les substitutions effectuées sur un cycle déjà porteur d'un substituant.*
- *Les principales réactions de synthèse des hydrocarbures benzéniques :*
  - *Réaction de Friedel-Crafts (avec halogénures et avec alcènes).*
  - *Réaction de Fittig.*
- *Les règles de base de la nomenclature concernant les hydrocarbures benzéniques.*

... Et, bien entendu, les sujets couverts par les chapitres précédents.

Vous devez devenir capable de

- *Décrire avec des exemples les principaux aspects de la réactivité des hydrocarbures benzéniques.*
- *Prévoir le résultat des réactions mentionnées ci-dessus, appliquées à un terme quelconque de la série.*

(*) Ce chapitre couvre la matière du chapitre 11 du *Cours de Chimie organique.*

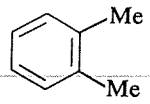
• *Expliquer par le mécanisme des réactions mises en jeu les différences de réactivité et les orientations observées, ainsi que les conditions opératoires nécessaires (catalyseurs, lumière).*

• *Concevoir un schéma de synthèse permettant de préparer un composé à partir de matières premières données.*

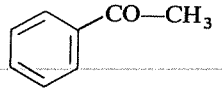
• *Donner un nom aux termes simples de la série et, inversement, établir la formule d'un terme connaissant son nom.*

1re SÉRIE

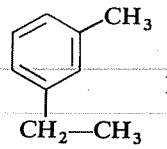
4.1 Faites correspondre à chacune des définitions ci-dessous une des molécules suivantes (une molécule peut répondre à plusieurs définitions mais chaque définition ne correspond qu'à une seule molécule).



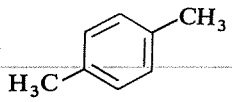
A



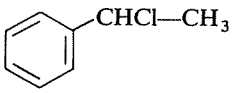
B



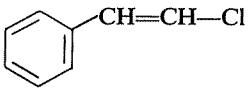
C



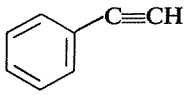
D



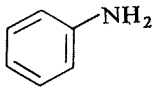
E



F



G



H

1) Un composé qui peut donner, avec l'acide nitrique, deux dérivés de substitution différents et deux seulement.

2) Un composé qui peut donner avec le chlore sept dérivés monochlorés différents.

3) Une molécule nécessairement plane.

4) Un composé dont le cycle porte un substituant inductif-attractif et mésomère-donneur.

5) Une forme méta.

6) Une forme ortho.

7) Une forme para.

8) Une molécule optiquement active.

9) Un composé basique.

10) Un cycle portant un groupe inductif-attractif et mésomère-accepteur.

11) Une molécule qui ne peut présenter plusieurs conformations.

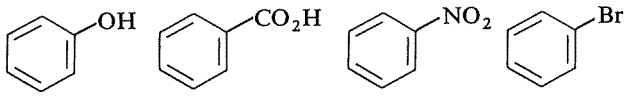
12) La molécule qui comporte le plus grand nombre d'électrons délocalisés.

⇨ 4.10

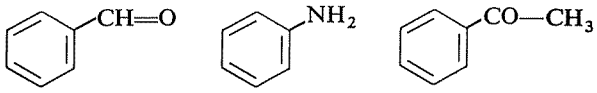
4.2

Les substituants portés par le cycle benzénique peuvent, lors de l'introduction d'un second substituant, favoriser soit la formation d'un dérivé méta (substituants « méta-orienteurs ») soit celle d'un mélange de dérivés ortho et para (substituants « ortho/para-orienteurs ».

Parmi les molécules suivantes, quelles sont celles qui, lors d'une nitration par exemple, donneraient préférentiellement un dérivé méta ?



A B C D



E F G

Ce sont A, B, D, E, F ⇨ 4.13

Ce sont B, C, E, G ⇨ 4.15

Ce sont A, B, D, G ⇨ 4.17

4.3

L'orientation d'une substitution électrophile par la présence d'un premier substituant déjà en place sur le cycle benzénique provient principalement de la stabilisation préférentielle de certains intermédiaires réactionnels par rapport à d'autres.

Vérifiez que vous voyez vraiment clair dans cette question : prenez l'exemple de la nitration du phénol et écrivez les intermédiaires cationiques résultant d'une attaque en ortho, en méta et en para; montrez ensuite que la présence de l'hydroxyle favorise effectivement le premier et le dernier.

⇨ 4.14

4.4 Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses ?

A) *Dans l'alcool benzylique* $C_6H_5—CH_2OH$, *il n'y a pas d'interaction électronique entre le groupe hydroxyle et le cycle, mais il y en a une entre la chaîne latérale et le cycle dans le carbocation benzyle* $C_6H_5—CH_2^+$.

⇨ 4.29

B) *L'hydrogénation catalytique du benzène ne peut pas donner le cyclohexadiène-1,3.*

⇨ 4.12

C) *L'ion nitrite* NO_2^- *ne peut pas être un agent de nitration du benzène.*

⇨ 4.18

D) *Un dérivé ortho-disubstitué du benzène peut exister sous deux formes stéréoisomères « cis » et « trans ».*

⇨ 4.23

E) *A réactivité égale des positions ortho, méta et para, la chloration du phénol ne donnerait pas la même proportion de chacun des trois chlorophénols isomères.*

⇨ 4.27

F) *L'acide hypochloreux* HOCl *pourrait, a priori, être un agent de chloration du benzène.*

⇨ 4.25

G) *L'hydrogénation totale du cycle benzénique peut modifier la réactivité d'une fonction portée par l'un des carbones du cycle ou par l'un de ceux de la chaîne latérale.*

⇨ 4.32

4.5 Complétez les réactions suivantes, indépendantes les unes des autres. Attention aux orientations dans les substitutions !

Benzène + $CH_3—CHCl—CH_3 \xrightarrow{[AlCl_3]}$ **A**

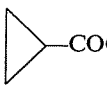
Ethylbenzène + $Cl_2 \xrightarrow{[AlCl_3]}$ **B**

Ethylbenzène + $Cl_2 \xrightarrow{\text{lumière}}$ **C**

$C_6H_5—CH_2—CH_2—CH_2—COCl \xrightarrow{[AlCl_3]}$ **D**

Nitrobenzène + $HNO_3 \xrightarrow{[H_2SO_4]}$ **E**

Diéthyl-1,3 benzène + oxydant → **F**

Benzène +  —COCl $\xrightarrow{[AlCl_3]}$ **G**

$C_6H_5—CH_2—CH_2—CH_2—CHCl—CH_3 \xrightarrow{[AlCl_3]}$ **H**

$$\text{Benzène} + O{=}CCl_2 \xrightarrow{[AlCl_3]} \mathbf{I}$$

(Le phosgène $O{=}CCl_2$ peut être considéré comme un double chlorure d'acide, l'acide correspondant étant l'acide carbonique $O{=}C(OH)_2$).

Benzène + $BrCH_2$—  —CH_2Br $\xrightarrow{[AlCl_3]}$ **J**

$$\text{Benzène} + CH_2Cl_2 \xrightarrow{[AlCl_3]} \mathbf{K}$$

$$\text{Benzène} + \text{Isobutène} \xrightarrow{[H^+]} \mathbf{L}$$

$$\text{ortho-Xylène} + H_2 \xrightarrow{[Ni]} \mathbf{M}$$

$$\text{Octylbenzène} + H_2SO_4 \rightarrow \mathbf{N}$$

$$\text{parachlorotoluène} + \text{sodium} \rightarrow \mathbf{O}$$

$$\text{Phénol} + Cl_2 \xrightarrow{[AlCl_3]} \mathbf{P}$$

$$\text{Nitrobenzène} + Br_2 \xrightarrow{[AlCl_3]} \mathbf{Q}$$

$$C_6H_5{-}COOH + HNO_3 \rightarrow \mathbf{R}$$

⇨ 4.19

4.6 Identifiez les composés **A**, **B**, ... **F** participant à l'enchaînement de réactions suivant :

$$2\,C_6H_6 + \mathbf{A} \xrightarrow{[AlCl_3]} \mathbf{B} + 2\,HCl$$

$$\mathbf{B} + Cl_2 \xrightarrow{\text{lumière}} \mathbf{C} + HCl$$

$$\mathbf{C} + OH^- \rightarrow \mathbf{D} + H_2O + Cl^-$$

$$\mathbf{D} + \text{air} \xrightarrow{[\text{catal.}]} \mathbf{E}$$

$$\mathbf{E} + H_2O \rightarrow \mathbf{F}$$

$$\mathbf{D} \xrightarrow{KMnO_4} 2\,C_6H_5{-}COOH$$

⇨ 4.24

4.7 Identifiez les composés représentés par les lettres **G**, **H**, **I**, **J** dans l'enchaînement de réactions suivant :

$$\mathbf{G} + CH_3Cl \xrightarrow{[AlCl_3]} \mathbf{H} + HCl$$

$$\mathbf{H} + H_2 \xrightarrow{[Ni]} \mathbf{I}$$

$$\mathbf{I} \xrightarrow{[H^+]} \mathbf{J} + H_2O$$

$$\mathbf{J} + \text{oxydant} \rightarrow CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$$

⇨ 4.28

4.8 Identifiez les composés représentés par les lettre **K, L, M,** ... dans l'enchaînement de réactions ci-après :

$$\text{Benzène} + \mathbf{K} \xrightarrow{[H_3PO_4]} \mathbf{L}$$

$$\mathbf{L} + Cl_2 \xrightarrow{\text{lumière}} \mathbf{M} + HCl$$

$$\mathbf{M} + OH^- \rightarrow \mathbf{N} + H_2O + Cl^-$$

$$\mathbf{N} + O_3 \text{ (puis } H_2O) \rightarrow \mathbf{O} + CH_2{=}O + H_2O_2$$

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

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

⇨ 4.30

4.9 L'addition du chlore sur le benzène conduit à l'hexachlorocyclohexane $C_6H_6Cl_6$, dont l'un des isomères géométriques possède des propriétés insecticides intéressantes (isomère γ). Afin d'obtenir un insecticide aussi actif que possible, on est conduit à opérer, sinon la séparation de cet isomère, du moins un enrichissement du mélange, dont le prix de vente est fonction de la proportion d'isomère γ qu'il contient.

Cette opération est rendue difficile par le nombre de stéréoisomères que peut présenter l'hexachlorocyclohexane. Combien peut-il en exister ? Parmi eux, lesquels sont optiquement actifs ?

Pour simplifier le problème, vous pouvez représenter le cycle et ses substituants schématiquement comme dans l'exercice 1.80.

⇨ 4.16

RÉPONSES

4.10 / **4.1**

1-A	4-H	7-D	10-B
2-C	5-C	8-E	11-G
3-G	6-A	9-H	12-F

4.11 / **4.15** Tous les substituants envisagés ici sont « conjugués » avec le cycle, soit par la possession d'un doublet libre, soit par la présence d'une double liaison. La participation du substituant à une délocalisation des électrons n'est donc pas en soi un facteur d'orientation.

C'est exact.

4.12
4.4B

L'hydrogénation catalytique du cycle benzénique est toujours totale et conduit directement au cycle saturé du cyclohexane.

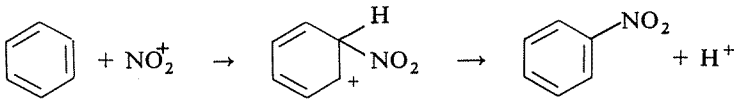
Vous avez vu (cf. 2.88) comment se situent les uns par rapport aux autres, sur un diagramme d'énergie, le benzène et ses produits d'hydrogénation partielle ou totale; alors que l'hydrogénation d'une double liaison est normalement une réaction exothermique, le passage du benzène au cyclohexadiène-1,3 serait endothermique. Si les conditions permettent à cette réaction d'avoir lieu (c'est-à-dire à une première « brèche » dans la structure électronique du benzène d'être créée), les autres étapes s'ensuivent nécessairement puisqu'elles sont plus faciles.

4.13
4.2

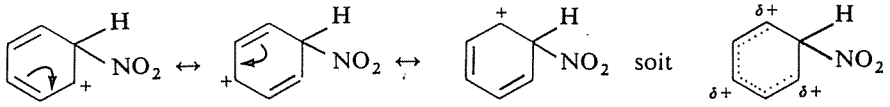
Il n'y a que deux termes réellement à leur place dans cette liste. Revoyez la question et recherchez *pourquoi* un substituant déjà en place sur le cycle oriente de telle ou telle façon une substitution ultérieure.

4.14
4.3

Pour vous aider à « démarrer », prenez d'abord simplement le cas du benzène :



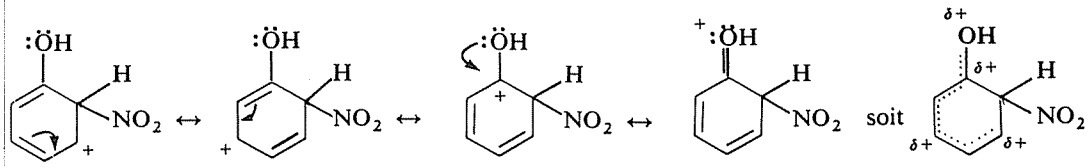
L'intermédiaire cationique possède encore une structure conjuguée et résonnante, mais le carbone qui porte le groupe —$\ddot{N}O_2$ y est devenu sp^3 (tétraédrique); sa présence constitue une « coupure » dans la délocalisation circulaire des électrons, qui se limite aux cinq autres carbones, c'est-à-dire à quatre liaisons :



STOP

Maintenant, considérez le rôle que peut jouer un groupe —OH selon sa position relative par rapport au groupe —NO_2.

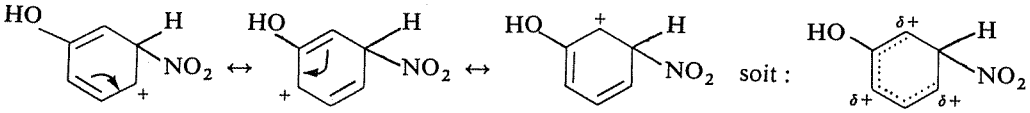
Position ortho



A B C D

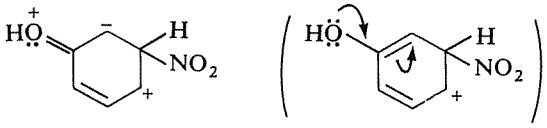
Vous constatez que, dans la forme limite C, la charge positive entière peut se trouver sur le carbone portant l'hydroxyle, de sorte qu'une quatrième forme limite D est possible par participation d'un doublet de l'oxygène à la résonance.

Position méta



Dans aucune des trois formes limites la charge positive entière ne peut être « envoyée » sur l'oxygène.

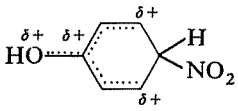
Bien entendu, la conjugaison de l'hydroxyle et du cycle, comme dans le benzène, peut subsister et on peut donc écrire une forme telle que



mais une telle multiplication des charges électriques est hautement improbable. En d'autres termes, dans cette situation il n'y a pas « accord » ou « concordance » entre la délocalisation des électrons libres de l'oxygène et celle de la charge créée par la fixation de NO_2 sur le cycle.

Position para

La situation est comparable à celle qui est créée par une attaque en ortho :



4.15
4.2

C'est bien. Mais quelle est la justification de votre choix ?

La réponse « parce que je le sais » n'étant pas suffisante, faites un choix parmi les quatre raisons éventuelles que voici :

A) Ces quatre composés comportent les substituants les plus électronégatifs.

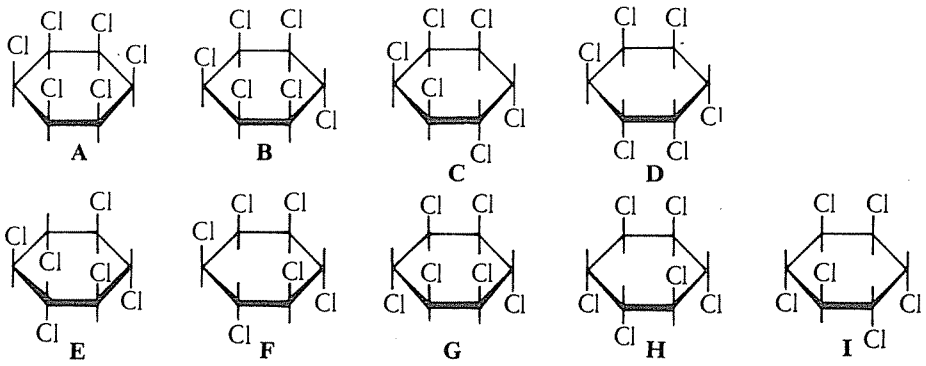
B) Les substituants méta-orienteurs sont ceux qui se conjuguent avec le cycle (effet mésomère).

C) Ces quatre composés comportent les substituants les plus volumineux.

D) Les cycles de ces quatre composés portent des substituants mésomères-accepteurs.

La raison est A ⇨ 4.20
La raison est B ⇨ 4.11
La raison est C ⇨ 4.22
La raison est D ⇨ 4.26

4.16
4.9



Les sept premiers (**A**, **B**, ... **G**) possèdent tous un plan de symétrie et sont des formes méso inactives. **H** et **I** sont optiquement actifs et énantiomères l'un de l'autre.

La forme douée de propriétés insecticides est G (isomère γ); si vous connaissez la distinction entre liaisons axiales et liaisons équatoriales dans le cyclohexane, donnez-en une représentation perspective géométriquement plus exacte.

⇨ 4.21

4.17
4.2

Il y a dans cette liste, incomplète, deux termes qui ne devraient pas s'y trouver.

Votre critère (pouvez-vous le préciser pour vous-même) n'est donc pas le bon; il faut en chercher un autre...

4.18
4.4C

Effectivement, il ne peut pas en être un.

La structure du benzène (riche en électrons π) est telle qu'il est normalement sujet à l'attaque par des réactifs électrophiles. La nitration, en particulier, résulte de l'attaque du cycle par un ion nitronium NO_2^+, disposant d'une orbitale vacante pour se lier sur un carbone en utilisant un doublet π. NO_2^- ne peut qu'être sans action sur le noyau benzénique.

4.19
4.5

Nomenclature

Ethylbenzène : $C_6H_5—CH_2—CH_3$

Nitrobenzène : $C_6H_5—NO_2$

Diéthyl-1,3 benzène : $C_6H_4\langle^{CH_2—CH_3}_{CH_2—CH_3}$ (méta)

Isobutène : $CH_2{=}C(CH_3)_2$

Orthoxylène : $C_6H_4\langle^{CH_3}_{CH_3}$ (ortho)

Octylbenzène : $C_6H_5—(CH_2)_7—CH_3$

Parachlorotoluène : $C_6H_4\langle^{CH_3}_{Cl}$ (para)

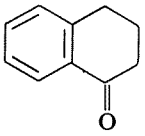
Phénol : $C_6H_5—OH$

A : $C_6H_5—CH(CH_3)_2$ (isopropylbenzène, ou cumène)

B : $C_6H_4\langle^{CH_2—CH_3}_{Cl}$ (ortho + para)

C : $C_6H_5—CHCl—CH_3$. Ce dérivé constitue 91% du mélange fourni par la réaction, les 9% restant étant formés de son isomère $C_6H_5—CH_2—CH_2Cl$; pourquoi la chloration s'effectue-t-elle de façon aussi sélective sur le carbone secondaire?

⇨ 4.31

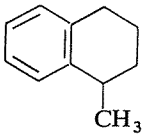
D : 

(réaction de Friedel-Crafts intramoléculaire).

E : $C_6H_4\langle^{NO_2}_{NO_2}$ (méta)

F : $C_6H_4\langle^{COOH}_{COOH}$ (méta)

G : $C_6H_5—CO—$ 

H : 

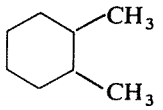
(réaction de Friedel-Crafts intramoléculaire).

I : $C_6H_5—CO—C_6H_5$

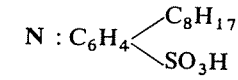
J : $C_6H_5—CH_2—C_6H_4—CH_2—C_6H_5$ (para)

K : $C_6H_5—CH_2—C_6H_5$ (Diphénylméthane)

L : $C_6H_5—C(CH_3)_3$

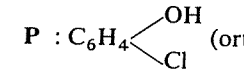
M : 

(Diméthyl-1,2 cyclohexane)

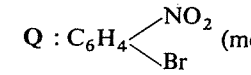
N : C_6H_4 

(ortho + para)

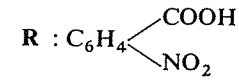
O : $CH_3—C_6H_4—C_6H_4—CH_3$

P : C_6H_4 

(ortho + para)

Q : C_6H_4 

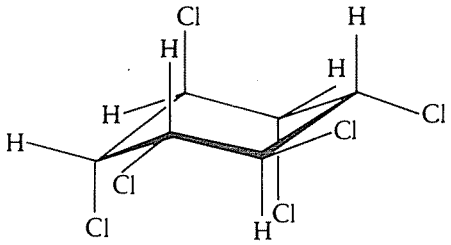
(méta)

R : C_6H_4 

(méta).

Il n'y a aucune raison pour que l'électronégativité à elle seule soit un facteur d'orientation; elle contribue à appauvrir plus ou moins le cycle qui porte le substituant et par là modifie la réactivité (réaction plus ou moins facile et rapide), mais cet effet s'exerce de façon diffuse et globale sur l'ensemble du cycle et non pas de façon sélective sur certaines positions. **4.20** *4.15*

Choisissez une autre réponse.



4.21 *4.16*

Non, ce n'est pas le critère. **4.22** *4.15*

Réfléchissez mieux sur les données que vous possédez, par exemple le fait que —COOH oriente en méta et que —OH (moins volumineux) oriente en ortho et para.

La formation du dérivé para en présence de —OH contredit votre supposition : Pourquoi un groupe moins volumineux orienterait-il, même partiellement, la substitution vers une position plus éloignée ?

4.23
4.4D

Non, et ce dérivé n'a aucun stéréoisomère.

Il ne faut pas confondre le cycle benzénique (plan) et le cycle cyclohexanique (chaise-bateau). Non seulement les liaisons carbone-carbone du cycle benzénique sont coplanaires, mais les liaisons C—H (dans le benzène) sont également dans le même plan; si un hydrogène est remplacé par un substituant quelconque, ce dernier peut ne pas être plan (exemple : $—CH_3$) mais la liaison qui l'unit au cycle est toujours dans le plan des carbones.

4.24
4.6

Vous avez sans doute reconnu dans la première réaction la condensation du benzène avec un dérivé halogéné (et même, ici, dihalogéné), dans la seconde une chloration radicalaire sur une chaîne saturée, dans la troisième une élimination créant une double liaison, dans la quatrième une époxydation suivie de l'hydrolyse de l'époxyde pour donner un diol. La dernière réaction fournit la clé du problème, puisqu'elle permet d'identifier le composé **D**; en « remontant » vers **A** et en « descendant » vers **F**, à partir de **D**, on peut identifier de proche en proche tous les autres composés.

A : $ClCH_2—CH_2Cl$ **D** : Ph—CH=CH—Ph

B : $Ph—CH_2—CH_2—Ph$ **E** : Ph—CH—CH—Ph (O)

C : Ph—CHCl—CH_2—Ph **F** : Ph—CHOH—CHOH—Ph

4.25
4.4F

Oui, car la chloration du benzène nécessite l'intervention du réactif électrophile Cl^+, que HOCl peut fournir. En effet, l'oxygène étant plus électronégatif que le chlore, la rupture hétérolytique de la liaison HO – Cl fournit HO^- (en réalité H_2O car la réaction a lieu en milieu acide) et Cl^+.

4.26
4.15

Oui, il s'agit bien là du caractère commun à tous les substituants méta-orienteurs, de même que les substituants ortho/para-orienteurs sont donneurs-mésomères par la présence d'électrons libres.

On peut invoquer, pour expliquer les effets observés :

— la modification permanente de la répartition de la densité électronique sur le cycle (création de charges partielles, positives ou négatives, sur certains carbones).

— la stabilisation préférentielle des intermédiaires résultant d'une attaque en certaines positions.

L'exercice suivant vous permettra d'approfondir ce dernier point.

C'est exact, et il s'agit là d'un effet statistique, comme dans la chloration d'un alcane (cf. 3.6, J et 3.29). **4.27**

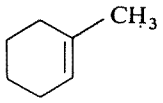
Il existe deux positions ortho, deux positions méta et une seule position para, de sorte que l'on obtiendrait 40 % d'isomère ortho, 40 % d'isomère méta et 20 % d'isomère para. **4.4E**

Comme d'habitude, procédez d'abord à une « reconnaissance » d'ensemble. **4.28**

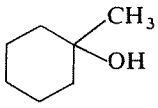
Dans la première réaction, un cycle benzénique subit une « méthylation », puis il est hydrogéné dans la seconde réaction; cette hydrogénation étant toujours une réaction totale, **I** doit être un composé cyclohexanique. **4.7**

Il apparaît dans la troisième réaction que **I** est susceptible de se déshydrater; il doit donc s'agir d'un alcool et la double liaison est créée dans le cycle puisque l'action ultérieure d'un oxydant provoque l'ouverture de la chaîne cyclique. Le groupe hydroxyle, dans **I** comme dans **H** et dans **G**, est donc porté par l'un des carbones du cycle.

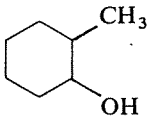
J ne peut être que le méthyl-1 cyclohexène :



En principe, deux alcools peuvent, par déshydratation, donner **J** :



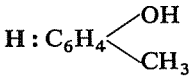
et



(I)

mais il est certain que **G** était un composé benzénique, puisque l'on a pu pratiquer sur lui une réaction de Friedel-Crafts, et que **H** en était donc également un; seul le second de ces alcools peut provenir de l'hydrogénation d'un cycle benzénique (dans le premier, le carbone fonctionnel ne pourrait accepter une double liaison).

G : C_6H_5—OH

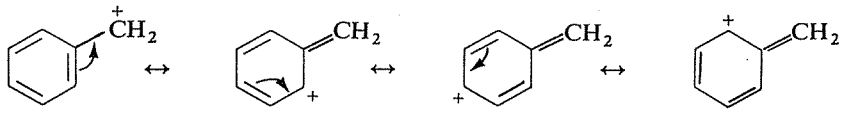
H : C_6H_4 

(mélange ortho/para à partir duquel on isole l'isomère ortho)

Les deux parties de cette affirmation sont exactes. **4.29**

Le groupe hydroxyle —OH de l'alcool benzylique n'est pas conjugué avec le cycle (comme le serait celui du phénol C_6H_5OH) puisqu'il y a deux liaisons simples σ entre les doublets libres de l'oxygène et les électrons π du cycle. **4.4A**

Par contre, l'orbitale vacante du carbocation benzyle est dans la position voulue pour participer à la délocalisation des électrons



4.30
4.8

Le composé **L**, obtenu dans la première réaction par addition du benzène sur **K** en milieu acide, est chloré au cours de la seconde réaction, puis subit une réaction d'élimination qui doit créer une double liaison. Effectivement, la quatrième réaction (coupure par l'ozone) est caractéristique des doubles liaisons éthyléniques.

Le composé **O** subit encore une réduction (réaction de Clemmensen), et la dernière réaction permet d'autre part de l'identifier : le résultat de l'hydratation du phénylacétylène ne peut être que l'acétophénone

$$C_6H_5—CO—CH_3.$$

Le composé **N** avait donc pour structure : $C_6H_5—C(CH_3)=CH_2$, et il pouvait provenir de la déshydrohalogénation de deux dérivés halogénés différents; **M** pouvait être

$$C_6H_5—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}Cl—CH_3 \quad \text{ou} \quad C_6H_5—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}H}—CH_2Cl \quad \textbf{(M)}$$

Ce dérivé halogéné provenant de la chloration directe d'un hydrocarbure, ce dernier ne peut être que

$$C_6H_5—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}H}—CH_3 \quad \textbf{(L)}$$

et sa chloration fournit préférentiellement le premier des deux dérivés halogénés cités (plus grande réactivité des H portés par des carbones tertiaires).

K, dont la condensation avec le benzène donne l'isopropylbenzène **L** (Cumène), ne peut être que le propène.

La cinquième réaction est indépendante; il s'agit de la réduction de l'acétophénone en hydrocarbure $C_6H_5—CH_2—CH_3$ (Ethylbenzène).

4.31
4.19C

Cette chloration photochimique est une réaction radicalaire qui comporte comme intermédiaire un radical libre formé par arrachement d'un H lors du choc avec un atome de chlore :

$$\text{Initiation :} \quad Cl_2 \xrightarrow{\text{lumière}} 2\,Cl\cdot$$

$$\text{Propagation :} \quad \begin{cases} R—H + Cl\cdot \longrightarrow R\cdot + HCl \\ R\cdot + Cl_2 \longrightarrow RCl + Cl\cdot \end{cases}$$

Ce choc peut avoir lieu aussi bien sur le —CH_2— que sur le —CH_3 de l'éthylbenzène, mais l'arrachement d'un H est plus facile dans le premier cas, car le radical C_6H_5—$\dot{C}H$—CH_3 (secondaire et conjugué avec le cycle) est plus stable que le radical C_6H_5—CH_2—$\dot{C}H_2$ (primaire et non conjugué).

C'est exact, et deux cas différents peuvent se présenter. *4.32 4.4G*

1er cas : le groupe fonctionnel concerné est porté par un carbone du cycle et il est conjugué avec le cycle benzénique (présence de doublets libres ou de double liaison). Cette interaction électronique mutuelle modifie à la fois la réactivité du cycle (cf., par exemple, les effets d'orientation) et celle du groupe fonctionnel; ainsi l'aniline C_6H_5—NH_2 est beaucoup moins basique que la cyclohexylamine C_6H_{11}—NH_2 (cf. 2.64, c), le phénol est plus acide que le cyclohexanol etc. Le fait de saturer le cycle supprime cette influence et le groupe fonctionnel retrouve ses caractères propres normaux.

2e cas : le groupe fonctionnel n'est pas conjugué avec le cycle benzénique, mais il existe une conjugaison dans les intermédiaires des réactions auxquelles il donne lieu. Ainsi le chlorure de benzyle Ph—CH_2Cl, où le chlore est trop éloigné du cycle pour que ses doublets libres soient conjugués avec les électrons π, est plus réactif que le chlorure saturé C_6H_{11}—CH_2Cl car le carbocation benzyle C_6H_5—CH_2^+ est stabilisé par résonance (cf. 4.29).

2e SÉRIE

a) En vue de réfléchir sur certains aspects de la réactivité du cycle benzénique, écrivez l'un au-dessus de l'autre le mécanisme de la chloration du benzène et celui de l'addition du chlore sur l'éthylène. Ne voyez-vous pas apparaître une analogie? *4.33*

⇨ 4.41

b) Dans ces conditions, pourquoi la réaction ne suit-elle pas entièrement le même cours dans les deux cas, conduisant chaque fois à l'addition du chlore sur la double liaison « attaquée »?

⇨ 4.38

c) Cette approche du problème doit vous permettre maintenant d'apporter une interprétation aux faits d'observation suivants :

Le benzène, contrairement au cyclohexène par exemple, n'additionne pas l'eau en milieu acide; on n'observe donc aucune réaction apparente entre le benzène et le mélange H_2O/H_2SO_4.

Cependant, si on laisse le benzène au contact du mélange D_2O/D_2SO_4 (D : deutérium), on constate une incorporation de deutérium, qui se substitue

aux hydrogènes avec formation de C_6H_5D, $C_6H_4D_2$, etc. Le phénol C_6H_5OH s'incorpore aussi du deutérium dans les mêmes conditions, beaucoup plus rapidement que le benzène mais seulement dans les positions ortho et para

⇨ 4.42

4.34 Parmi les substituants que peut porter un cycle benzénique, on distingue tra ditionnellement ceux qui orientent vers les positions ortho et para une substitution ultérieure et ceux qui l'orientent vers la position méta.

En fait, il ne s'agit pas d'un effet par « tout ou rien », et cet exercice vous apporte l'occasion de réfléchir sur des données chiffées exactes. Il s'agit de la nitration de divers composés de la forme C_6H_5—Y.

Nature de Y	% ortho	% méta	% para	% (ortho + para)
—CH_3	58	4	38	96
—$C(CH_3)_3$	12	8,5	79,5	91,5
—Cl	30	1	69	99
—OH	55	1	44	99
—NO_2	6,5	93	0,5	7
—COOH	19	80	1	20
—SO_3H	21	72	7	28

a) L'origine de l'effet d'orientation étant supposée vous être maintenant connue (cf. 4.2 et 4.3), vous pouvez réfléchir sur deux constatations :

— Pourquoi —Cl et —OH exercent-ils un effet plus marqué que celui des groupes alkyles (absence presque totale de forme méta) ?

— Pourquoi la proportion ortho/para est-elle si différente dans la nitration du toluène (C_6H_5—CH_3) et dans celle du tertiobutylbenzène (C_6H_5—$C(CH_3)_3$) ?

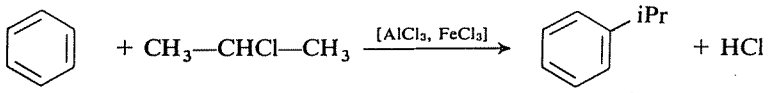
⇨ 4.39

b) D'autre part, dans ces réactions, la proportion des produits formés dépend exclusivement du rapport des vitesses avec lesquelles ils se forment (c'est ce que l'on appelle une réaction « cinétiquement contrôlée »).

Dans ces conditions, vous pouvez calculer la vitesse relative de formation des trois isomères ortho, méta et para. Prenez l'exemple du toluène, donnez arbitrairement la valeur 1 à la vitesse de formation du dérivé méta et exprimez par rapport à celle-ci la vitesse de formation des dérivés ortho et para.

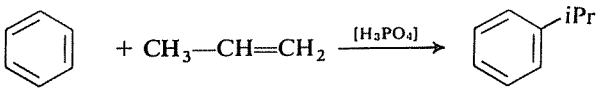
⇨ 4.43

4.35 La réaction de Friedel-Crafts, dans sa forme la plus classique, consiste en une « alkylation » (remplacement d'un H par un groupe alkyle) du cycle benzénique par un dérivé halogéné RX, en présence de chlorure d'aluminium ou de chlorure ferrique :

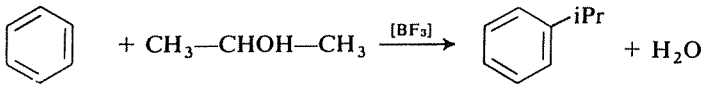


Il existe d'autres façons d'alkyler le cycle benzénique; on peut notamment faire intervenir :

— un alcène en présence d'acide phosphorique :



— un alcool en présence de fluorure de bore BF_3 :



Si vous aviez à faire un cours sur ce sujet, en cherchant au maximum les « généralisations simplificatrices », quels points communs à ces trois réactions mettriez-vous en évidence ? Ne sont-elles pas trois modalités différentes d'une seule et même réaction ?

Votre présentation devrait, bien entendu, permettre de justifier le rôle des catalyseurs et, le cas échéant, les orientations (ainsi l'alkylation par le propène donne l'isopropylbenzène et non le propylbenzène).

⇨ 4.45

4.36 Un détergent de synthèse peut être fabriqué de la façon suivante :

— Polymérisation en milieu acide (H_3PO_4) du propène d'origine pétrochimique, de façon à obtenir un « tétramère » (polymérisation limitée à quatre molécules) de formule $(C_3H_6)_4$, soit $C_{12}H_{24}$.

— Condensation de ce tétramère avec du benzène, en présence d'acide phosphorique.

— Traitement du produit obtenu par l'acide sulfurique « fumant » (H_2SO_4/SO_3).

— Neutralisation par le carbonate de sodium du dérivé formé.

Quelle est la structure de ce détergent ? Quelle est sa forme exacte quand il est en solution dans l'eau ?

⇨ 4.40

4.37 Indiquez une méthode de préparation pour chacun des composés suivants, en partant du benzène.

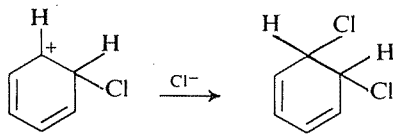
Vous disposez de tous les autres composés organiques ou minéraux nécessaires, et il est admis que l'on peut toujours séparer les isomères ortho et para lorsqu'ils se forment simultanément.

a) Acide benzoïque
b) Acide para-bromobenzènesulfonique
c) Acide para-nitrobenzoïque
d) Méta-diéthylbenzène
e) Chloro-2 nitro-4 toluène
f) Styrène
g) Acide ortho-phtalique
h) Phénylacétylène
i) Cyclohexylcyclohexane
j) Benzaldéhyde
k) $C_6H_5—C{\equiv}C—CHOH—C_6H_5$

⇨ 4.44

RÉPONSES

4.38
4.33b Il suffirait en effet que Cl^- vienne se fixer sur le carbocation cyclique intermédiaire pour que la réaction se solde par l'addition du chlore sur le benzène:



Mais le dérivé dichloré formé ne présente plus le « caractère aromatique », puisqu'il ne possède plus le cycle benzénique avec six électrons délocalisés circulairement. En particulier, il a donc perdu la stabilité remarquable qui est le propre de cette structure; en d'autres termes, il ne bénéficie plus de l'énergie de résonance importante du cycle benzénique (36 kcal/mole), ce qui revient encore à dire que pour accomplir cette réaction il faudrait *apporter* cette énergie.

Au contraire, le départ d'un proton de l'intermédiaire cationique restaure la structure benzénique, donc rend à la molécule sa stabilité initiale. C'est là le « moteur » de l'évolution suivie par la réaction.

Retournez à 4.33, c)

Rappelez-vous que l'effet d'orientation mis en cause ici a pour origine la perturbation apportée par le substituant déjà en place dans la répartition de la densité électronique sur le cycle, et la stabilisation préférentielle de certains intermédiaires de réaction, par interaction électronique entre le cycle et le substituant. 4.39 4.34

Il n'est pas étonnant que des substituants comme Cl et OH, qui peuvent exercer à la fois un effet inductif-attractif fort et un effet mésomère-donneur (doublets libres délocalisables), aient d'une manière générale une influence plus forte que des groupes alkyles, pour lesquels on ne peut invoquer qu'un effet inductif-répulsif assez faible (l'hyperconjugaison, dont vous avez peut-être entendu parler, ne sera pas envisagée ici).

La variation de la proportion ortho/para, en passant du toluène au tertiobutylbenzène, est due à un effet stérique : le groupe tBu est beaucoup plus volumineux que le groupe Me et en sa présence l'accès des positions ortho est beaucoup plus difficile.

Retournez à 4.34, b)

---

a) *Polymérisation du propène* 4.40 4.36

Schématiquement, la polymérisation du propène n'est pas différente de celle de tous les dérivés vinyliques de la forme Y—CH=CH_2 :

$$n\,CH_3{-}CH{=}CH_2 \rightarrow \left[CH_2{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\right]$$

Pour établir la structure exacte du tétramère, il faut déterminer la façon dont la molécule se termine à ses deux extrémités.

En milieu acide, le propène fixe un proton de façon à donner le plus stable des deux carbocations possibles :

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + H^+ \rightleftarrows CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3$$

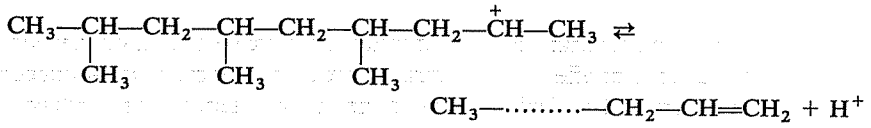
Ce carbocation se trouve en présence de molécules non protonées, sur lesquelles il peut s'additionner à la suite d'une attaque électrophile de la double liaison; le nouveau carbocation formé est encore le plus stable des deux qui peuvent résulter de cette attaque :

$$CH_3{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{+}{C}H} + CH_2{=}CH{-}CH_3 \rightarrow CH_3{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3$$

Le processus ainsi engagé peut se poursuivre, la chaîne s'augmentant de trois carbones à chaque étape; les carbocations formés successivement ont donc pour formules $C_3H_7^+$, $C_6H_{13}^+$, $C_9H_{19}^+$, $C_{12}H_{25}^+$, etc.

Cependant, à chaque stade, le carbocation C_nH_{2n+1} peut aussi éliminer un proton et donner l'alcène C_nH_{2n}; par exemple :

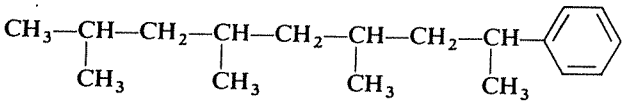
$$C_{12}H_{25}^{+} \rightleftarrows C_{12}H_{24} + H^{+}$$



Ce premier point étant élucidé, essayez de poursuivre seul(e).

b) *Condensation du tétramère avec le benzène*

La deuxième étape de la synthèse du détergent est une réaction de Friedel-Crafts, qui conduit très normalement (cf. 4.35) à :

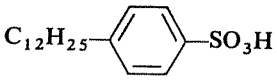


« Dodécylbenzène »

Notez (si vous n'y aviez pas pensé vous-même) que le cycle benzénique « s'accroche » au deuxième carbone et non au premier (stabilité de l'intermédiaire).

c) *Sulfonation*

La réaction suivante est une sulfonation du noyau benzénique, qui doit conduire au mélange des deux acides sulfoniques ortho et para; l'encombrement créé par la chaîne en C_{12} a cependant pour effet qu'il se forme essentiellement l'isomère para :



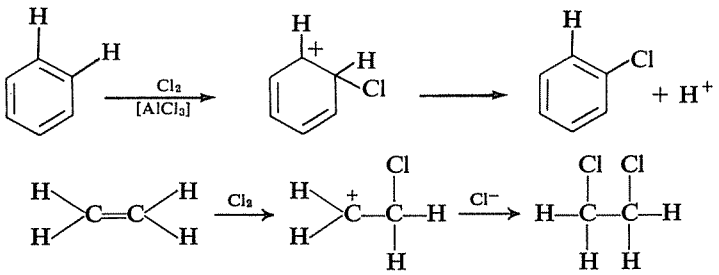
d) *Neutralisation*

La neutralisation de cet acide sulfonique par le carbonate de sodium donne évidemment son sel de sodium $C_{12}H_{25}—C_6H_4—SO_3Na$; en solution aqueuse ce sel se dissocie et le composant actif du détergent est constitué par les anions $C_{12}H_{25}—C_6H_4—SO_3^-$.

Ce détergent présente l'inconvénient de ne pas être « biodégradable » alors qu'il le serait si la chaîne saturée était linéaire et non ramifiée. Si l'on conserve le même schéma de fabrication, quel alcène faudrait-il polymériser, à la place du propène, pour obtenir une telle structure?

⇨ 4.47

4.41
4.33a

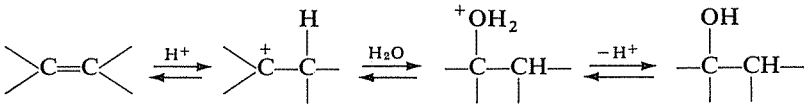


La première étape est identique : attaque électrophile de la double liaison par Cl^+ et formation d'un carbocation.

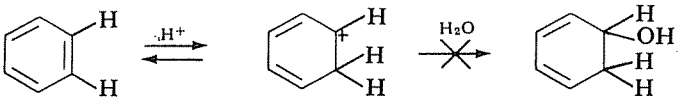
Retournez à 4.33, b)

4.42
4.33c

Rappelez-vous d'abord le comportement habituel d'une double liaison dans les conditions d'une réaction d'hydratation :



Donc on aurait pu penser que le benzène, par addition d'une molécule d'eau en milieu acide, conduirait à un alcool (cyclohexadiène-2,4 ol-1) selon le schéma suivant :

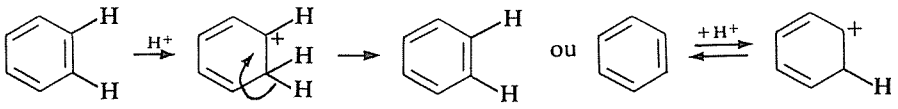


Pour la raison indiquée précédemment (perte de l'énergie de résonance et de la stabilité correspondante), cette réaction n'a pas lieu, mais la première étape (protonation) est néanmoins possible : toutes les substitutions électrophiles sur le cycle benzénique commencent par la fixation d'un réactif électrophile et la formation d'un intermédiaire tel que celui qui apparaît ici.

TOP

Comment évolue-t-il habituellement ? Qu'en résultera-t-il ici ?

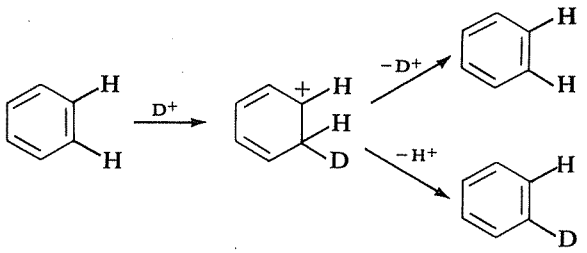
L'évolution normale est l'élimination d'un proton et la reconstitution de la troisième double liaison du cycle ; ici ce processus est équivalent à un retour en arrière, puisqu'il se reforme une molécule de benzène :



Il n'y a donc aucun résultat tangible, mais cet équilibre entre le benzène et sa forme protonée existe : à tout moment des protons se fixent sur un carbone du cycle et des protons quittent les carbocations formés.

Imaginez maintenant qu'il ne s'agisse plus de H_2O/H_2SO_4 mais de D_2O/D_2SO_4.

L'intermédiaire cationique contient un atome de deutérium et peut éliminer aussi bien H que D :



Une molécule possédant déjà un deutérium peut, tout aussi bien qu'une autre n'en contenant pas, subir à nouveau ce processus et c'est ainsi que peut se réaliser la deutériation progressive du benzène.

La présence d'atomes de deutérium dans une molécule peut être mise en évidence par spectroscopie infrarouge, spectrométrie de masse, résonance magnétique nucléaire, et cette observation expérimentale a l'intérêt de constituer une preuve du comportement du cycle benzénique en présence d'un électrophile.

Il reste à expliquer le comportement du phénol.

Les effets observés sont les mêmes que dans toutes les substitutions électrophiles, et s'expliquent de même.

Il s'agit des conséquences du caractère mésomère-donneur du groupe —OH, qui « active » le cycle en augmentant sa densité électronique et qui exerce un effet d'orientation préférentielle vers les sommets ortho et para.

4.43
4.34b

Il se forme 14,5 fois plus d'isomère ortho, et 9,5 fois plus d'isomère para, que d'isomère méta.

Est-ce à dire que les vitesses relatives de formation des isomères ortho et para, par rapport à l'isomère méta, sont respectivement 14,5 et 9,5 ? Si vous l'avez pensé, ... vous êtes tombé(e) dans le piège tendu par cette question. Pour vous mettre sur la voie, revoyez l'exercice 4.4 E.

Il y a, sur un cycle benzénique monosubstitué, deux positions ortho, deux positions méta et une seule position para. Donc, *à vitesse propre de réaction égale*, il doit se former *statistiquement* deux molécules d'isomère ortho et deux molécules d'isomère méta pour une d'isomère para (fréquence ou probabilité des chocs).

On peut donc comparer directement les vitesses de formation des isomères ortho et méta, mais il faut apporter un « correctif statistique » dans la comparaison entre isomère ortho (ou méta) et isomère para.

A vitesses propres égales, il doit se former deux molécules d'isomère para pendant qu'il s'en forme quatre d'isomère méta; une proportion observée de 38 pour 4 correspond donc en fait à un rapport effectif de vitesses de 76 à 4, soit 19 à 1.

Les vitesses relatives de formation des trois isomères sont donc en définitive :

ortho	14,5
méta	1
para	19

Nomenclature **4.44** **4.37**

Acide benzoïque : $C_6H_5—COOH$

Acide para-bromobenzènesulfonique : $C_6H_4\langle^{Br}_{SO_3H}$ (para)

Acide para-nitrobenzoïque : $C_6H_4\langle^{NO_2}_{COOH}$ (para)

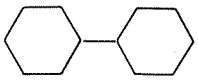
Méta-diéthylbenzène : $C_6H_4\langle^{CH_2CH_3}_{CH_2CH_3}$ (méta)

Chloro-2 nitro-4 toluène : $C_6H_3\langle^{CH_3\ (1)}_{Cl\ (2)}_{NO_2\ (4)}$

Styrène : $C_6H_5—CH{=}CH_2$

Acide ortho-phtalique : $C_6H_4\langle^{COOH}_{COOH}$ (ortho)

Phénylacétylène : $C_6H_5—C{\equiv}CH$

Cyclohexylcyclohexane : 

Benzaldéhyde : $C_6H_5—CH{=}O$

a) Oxydation du toluène, obtenu par méthylation du benzène :

$$C_6H_6 \xrightarrow[{[AlCl_3]}]{CH_3Cl} C_6H_5—CH_3 \xrightarrow{oxyd.} C_6H_5—COOH + H_2O$$

b) le brome est « ortho/para-orienteur », mais le groupe $-SO_3H$ est « méta-orienteur ». Il faut donc introduire en premier lieu le brome, puis sulfoner le bromobenzène :

$$\text{Benzène} \xrightarrow{Br_2} \text{Bromobenzène} \xrightarrow{H_2SO_4} \text{acide p.bromobenzènesulfonique (+ortho)}$$

c) Difficulté : le groupe $-COOH$ aussi bien que le groupe $-NO_2$ sont « méta-orienteurs », or il faut que la seconde substitution soit faite en présence d'un premier substituant para-orienteur.

Le groupe $-NO_2$ ne peut être introduit que directement, sous sa forme définitive, mais le groupe $-COOH$ peut être créé par oxydation d'un $-CH_3$ et ce dernier est précisément ortho/para-orienteur. Il en résulte l'ordre dans lequel doivent être effectuées les substitutions :

$$\text{Benzène} \xrightarrow[{[AlCl_3]}]{CH_3Cl} \text{Toluène} \xrightarrow{HNO_3} \underset{(+\text{ortho})}{\text{para-nitrotoluène}} \xrightarrow{\text{oxydant}} \text{acide para-nitrobenzoïque}$$

d) Les groupes alkyles sont « ortho/para-orienteurs », il faut donc introduire en premier lieu un groupe « méta-orienteur », susceptible d'être ultérieurement transformé en groupe éthyle, après qu'un autre groupe éthyle aura été introduit en position méta. Cherchez donc d'abord, parmi les réactions de substitution sur le cycle benzénique, celle qui permet d'introduire un substituant pouvant être transformé en groupe alkyle dans une réaction ultérieure.

A part l'alkylation directe, la seule réaction permettant de fixer une chaîne carbonée sur un cycle benzénique est l'acylation :

$$C_6H_6 + R-COCl \xrightarrow{[AlCl_3]} C_6H_5-CO-R + HCl$$

La fonction cétone ainsi créée exerce un effet « méta-orienteur », et elle peut d'autre part être réduite en hydrocarbure par la réaction de Clemmensen.

L'enchaînement complet sera donc le suivant :

$$C_6H_6 \xrightarrow[{[AlCl_3]}]{CH_3COCl} C_6H_5-COCH_3 \xrightarrow[{[AlCl_3]}]{CH_3CH_2Cl} C_6H_4\begin{cases}COCH_3\\CH_2CH_3\end{cases}\ (\text{méta}) \xrightarrow{H^+/Zn} C_6H_4\begin{cases}CH_2CH_3\\CH_2CH_3\end{cases}\ (\text{méta})$$

e) Le groupe $-CH_3$ et le chlore sont « ortho/para-orienteurs » et le groupe $-NO_2$ est « méta-orienteur ». Si on introduit Cl en premier, on ne pourra donc pas placer ensuite $-NO_2$ dans la position voulue (méta par rapport au chlore). D'autre part, si on introduit $-NO_2$ en premier, on ne pourra pas placer le groupe $-CH_3$ dans la position voulue (para par rapport à $-NO_2$). On doit donc nécessairement introduire le méthyle en premier, puis le groupe nitro et enfin le chlore.

$$C_6H_6 \xrightarrow[{[AlCl_3]}]{CH_3Cl} C_6H_5-CH_3 \xrightarrow{HNO_3} \underset{(+\text{ortho})}{C_6H_4\begin{cases}CH_3\ (1)\\NO_2\ (4)\end{cases}} \xrightarrow[{[AlCl_3]}]{Cl_2} C_6H_3\begin{cases}CH_3\ (1)\\Cl\ (2)\\NO_2\ (4)\end{cases}$$

f) Une double liaison se crée par déshydratation d'un alcool ou par déshydrohalogénation d'un dérivé halogéné; la seconde possibilité paraît a priori bien plus indiquée que la première : on prépare en effet aisément un dérivé halogéné sur la chaîne latérale d'un hydrocarbure benzénique, alors que vous ne disposez pas (actuellement) d'une méthode permettant d'y créer une fonction alcool (sauf l'hydratation du styrène, évidemment sans intérêt ici...).

Il faut disposer de $C_6H_5—CH_2—CH_2Cl$ ou de $C_6H_5—CHCl—CH_3$ et le choix du second s'impose, compte tenu de la facilité avec laquelle s'effectue une chloration sur le premier carbone d'une chaîne latérale (position « benzylique ») :

$$C_6H_6 \xrightarrow[{[AlCl_3]}]{EtCl} C_6H_5—CH_2—CH_3 \xrightarrow[\text{lumière}]{Cl_2} C_6H_5—CHCl—CH_3 \xrightarrow{OH^-} C_6H_5—CH{=}CH_2$$

g) Oxydation de n'importe quel hydrocarbure avec deux chaînes latérales en ortho.

Le plus simple :

$$C_6H_6 \xrightarrow[{[AlCl_3]}]{MeCl} C_6H_5—CH_3 \xrightarrow[{[AlCl_3]}]{MeCl} o\text{-}C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} \xrightarrow{\text{oxyd.}} o\text{-}C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$$

(+ para)

mais on peut envisager aussi, par exemple :

$$C_6H_6 \xrightarrow[{[H_3PO_4]}]{CH_3—CH{=}CH_2}, \xrightarrow[{[H_3PO_4]}]{CH_3—CH{=}CH_2} o\text{-}C_6H_4\begin{cases}iPr\\iPr\end{cases} \xrightarrow{\text{oxyd.}} o\text{-}C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$$

(+ para)

Le rendement de l'opération, par rapport au benzène consommé, sera cependant meilleur dans le premier cas. Pourquoi ?

⇨ 4.46

h) Parmi les méthodes de préparation des alcynes, la plus facile à envisager ici est la déshydrohalogénation d'un dérivé dihalogéné, soit au départ du styrène :

$$C_6H_5—CH{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2} C_6H_5—CHCl—CH_2Cl \xrightarrow{OH^- \text{ ou } NH_2^-} C_6H_5—C{\equiv}CH$$

soit même au départ de l'éthylbenzène :

$$C_6H_5—CH_2—CH_3 \xrightarrow[\text{lumière}]{Cl_2} C_6H_5—CCl_2—CH_3 \xrightarrow{OH^- \text{ ou } NH_2^-} C_6H_5—C{\equiv}CH$$

i) Il y a deux opérations à réaliser : soudure de deux cycles (réaction de Wurtz) et hydrogénation en cycle saturé (hydrogénation catalytique).

A priori, trois schémas sont possibles :

Réduction — Chloration — Réunion des deux cycles
Chloration — Réduction — Réunion des deux cycles
Chloration — Réunion des deux cycles — Réduction

Il faut « profiter » de la facilité de chloration du cycle benzénique, de sorte que le premier schéma est à écarter; les deux autres sont par contre en principe équivalents, mais on préfèrera le troisième par suite du risque d'éliminer le chlore dans la réduction du chlorobenzène en chlorocyclohexane (*cf.* préparation des alcanes par réduction des dérivés halogénés).

$$C_6H_6 \xrightarrow[{[AlCl_3]}]{Cl_2} C_6H_5Cl \xrightarrow{Na} C_6H_5—C_6H_5 \xrightarrow[{[Ni]}]{H_2} C_6H_{11}—C_6H_{11}$$

j) Vous ne connaissez sans doute pas de possibilité de création directe d'une fonction aldéhyde —CH=O sur le cycle benzénique (bien qu'il en existe une, la réaction de Gatterman-Koch). Par contre, l'oxydation du styrène, déjà préparé précédemment, fournit une voie d'accès facile au benzaldéhyde :

$$C_6H_5—CH=CH_2 \xrightarrow{\text{oxyd.}} C_6H_5—CH=O + CH_2=O$$

k) Les alcools acéthyléniques résultent de la réaction, en milieu, basique, d'un alcyne vrai sur un composé carbonylé, aldéhyde ou cétone. Identifiez donc tout d'abord l'alcyne et le composé carbonylé nécessaires ici.

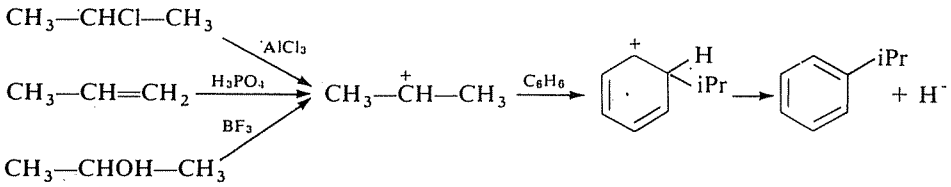
Ce sont le phénylacétylène et le benzaldéhyde, que vous avez déjà préparés précédemment :

$$C_6H_5-C\equiv CH \xrightarrow{NH_2^-} C_6H_5-C\equiv C^- \xrightarrow{C_6H_5-CH=O}$$

$$C_6H_5-C\equiv C-\underset{\underset{O^-}{|}}{CH}-C_6H_5 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5-C\equiv C-CHOH-C_6H_5$$

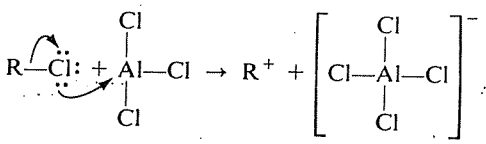
4.45
4.35

Dans les trois cas, une première étape conduit à la formation d'un carbocation, qui constitue le véritable réactif électrophile responsable de la substitution.



Il reste à expliciter et préciser la formation du carbocation dans chaque cas, et à justifier le rôle des catalyseurs.

A partir d'un halogénure d'alkyle, le carbocation résulte de la rupture hétérolytique de la liaison carbone-halogène et le chlorure d'aluminium, catalyseur classique de cette réaction, « recueille » l'ion halogénure X^-, grâce à son caractère d'acide de Lewis (orbitale vacante); l'énergie de formation de la liaison Al—X vient en diminution de l'énergie nécessaire pour rompre la liaison C—X :



En fin de réaction le chlorure d'aluminium est restitué :

$$AlCl_4^- + H^+ \rightarrow HCl + AlCl_3$$

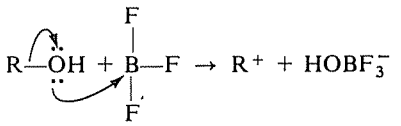
Le chlorure ferrique, qui possède également une orbitale vacante sur l'atome de fer, joue exactement le même rôle.

A partir d'un alcène, le carbocation résulte de la protonation de la double liaison; il faut donc la présence d'un acide « protonique » (Brönsted). Cette possibilité de protonation d'un alcène vous est bien connue, puisqu'elle constitue la première étape de diverses réactions de la double liaison (addition des hydracides, de l'eau).

Comme d'« habitude », il se forme ici préférentiellement le plus stable des deux carbocations possibles. La réaction du propène et du benzène conduit donc à l'isopropylbenzène (*via* $CH_3—\overset{+}{C}H—CH_3$) et non au propylbenzène (*via* $CH_3—CH_2—CH_2^+$).

Vous noterez que le *bilan* de la réaction est une addition du benzène sur le propène, de surcroît conforme à la règle de Markownikov.

A partir d'un alcool, la formation du carbocation nécessite la rupture de la liaison C—O et le rôle catalyseur de BF_3 est exactement le même que celui de $AlCl_3$ pour un dérivé halogéné; BF_3 est en effet un acide de Lewis (orbitale vacante sur le bore), capable de se lier par coordinence sur un des doublets libres de l'oxygène :



$$R—OH + B(F)_3 \rightarrow R^+ + HOBF_3^-$$

Le proton éliminé en fin de réaction « libère » BF_3 du complexe :

$$HOBF_3^- + H^+ \rightarrow H_2O + BF_3$$

Dans la seconde alkylation, il faut obtenir le plus possible d'isomères ortho et le moins possible d'isomère para. Or plus les substituants sont volumineux plus l'attaque en ortho du premier mis en place est difficile et défavorisée. **4.46** **4.44**

Dans le second cas, une proportion plus importante du benzène initial serait donc perdue sous forme du dérivé para.

L'éthylène : **4.47** **4.40**

$$6\,H_2C{=}CH_2 \xrightarrow{[catal.]} CH_3—(CH_2)_9—CH{=}CH_2$$

CHAPITRE 5

Dérivés halogénés Organomagnésiens*

Vous êtes supposé(e) connaître

- *L'ensemble des sujets déjà couverts par les chapitres précédents.*

- *L'existence et le résultat des principales réactions possibles avec les* dérivés halogénés *:*

  Elimination (déshydrohalogénation) en milieu basique.
  Substitutions nucléophiles

  par des réactifs anioniques (OH^-, RO^-, CN^-, $R—C{\equiv}C^-$, R^-, X^-)
  par des molécules neutres (H_2O, NH_3, amines).

- *L'existence habituelle d'une compétition entre les processus d'élimination et de substitution.*

- *La possibilité, pour chacun de ces deux processus, de s'effectuer selon deux mécanismes, l'un monomoléculaire, en deux étapes, par l'intermédiaire d'un carbocation* (E1, S_N1), *l'autre bimoléculaire en une seule étape* (E2, S_N2).

N.B. Les implications cinétiques et stéréochimiques caractéristiques de ces deux types de mécanismes ne sont, par contre, pas supposées connues ici et n'interviendront que dans les exercices proposés au chapitre 11. Le lecteur qui désirerait avoir d'emblée une vue d'ensemble du sujet pourra, après le présent chapitre, se reporter immédiatement au chapitre 11, et particulièrement aux exercices 11.8 à 11.11.

- *L'existence et le résultat des principales réactions des* organomagnésiens mixtes *:*

  Comportement basique (réaction avec les composés possédant un hydrogène labile : eau, acides, alcools, alcynes vrais).

(*) Ce chapitre couvre la matière des chapitres 12 et 13 du *Cours de Chimie organique*.

Comportement nucléophile :

Substitution (dérivés halogénés, orthoformiate d'éthyle).

Addition (groupe carbonyle : aldéhydes, cétones, dioxyde de carbone, chlorures d'acides, esters; époxydes; nitriles).

- *Les principales méthodes de préparation des dérivés monohalogénés ou dihalogénés sur deux carbones différents :*

  Additions sur une double liaison (hydracides, halogènes).

  Substitution d'un halogène au groupe hydroxyle d'un alcool (hydracides, chlorure de thionyle, composés halogénés du phosphore).

- *Le principe de la préparation des organomagnésiens.*

Vous devez devenir capable de

- *Décrire, en donnant des exemples significatifs, les principaux aspects de la réactivité des dérivés halogénés et des organomagnésiens.*

- *Prévoir le résultat des réactions mentionnées ci-dessus, appliquées à un terme quelconque de la série.*

- *Expliquer par le mécanisme des réactions mises en jeu les différences de réactivité observées, l'obtention dans certains cas de plusieurs produits au lieu d'un seul, les conditions opératoires (température, milieu...).*

- *Concevoir un schéma de synthèse en plusieurs étapes, permettant de préparer un composé demandé à partir de matières premières données, dans le cadre des fonctions étudiées jusqu'ici.*

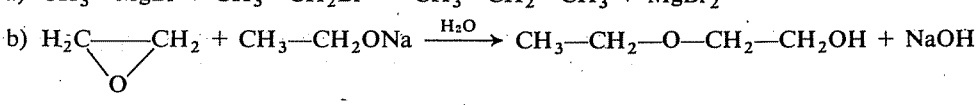
- *Donner un nom aux termes simples des séries concernées et établir la formule de l'un d'eux connaissant son nom.*

1re SÉRIE

5.1 Dans ce chapitre, vous rencontrerez souvent des réactions où interviennent des réactifs nucléophiles; savez-vous reconnaître ceux-ci à leur comportement?

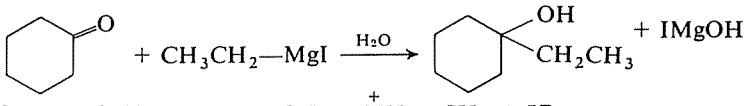
Déterminez, dans chacune des réactions suivantes, quel est le réactif nucléophile (un conseil : vous aurez généralement intérêt à réécrire la réaction sous la forme ionique et à faire apparaître les charges partielles $\delta+$ et $\delta-$) :

a) $CH_3—MgBr + CH_3—CH_2Br \rightarrow CH_3—CH_2—CH_3 + MgBr_2$

b) 

c) $NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$

d) $2\,C_6H_5ONa + (CH_3)_2SO_4 \rightarrow 2\,C_6H_5{-}O{-}CH_3 + Na_2SO_4$

e) 

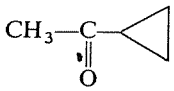
f) $CH_3I + C_6H_5{-}NH_2 \rightarrow C_6H_5{-}\overset{+}{N}H_2{-}CH_3 + I^-$

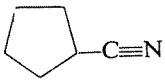
g) $HC{\equiv}CNa + CH_2{=}CH{-}CH_2Br \rightarrow HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + NaBr$

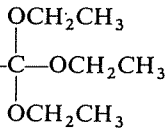
h) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2Br + H_2O \rightleftarrows CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH + HBr$

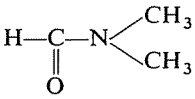
⇨ 5.7

5.2 Dans chacune des molécules suivantes, quel(s) site(s) serai(en)t susceptible(s) d'être attaqué(s) par un réactif nucléophile ? S'il y en a plusieurs, quel est celui qui sera attaqué préférentiellement ?

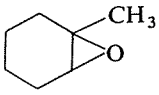
a) 

b) 

c) 

d) 

e) $CH_3{-}CH{=}CH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}tBu$

f) 

g) $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N$

⇨ 5.10

5.3 Les dérivés halogénés RX réagissent souvent (substitution, élimination) par l'intermédiaire du carbocation R^+, particulièrement lorsque ce dernier est stabilisé par une influence structurale. En ce cas, la réaction est facilitée, d'autant plus que le carbocation est plus stabilisé.

En supposant que les conditions expérimentales (par exemple : nature du solvant) soient effectivement favorables à une réaction en deux étapes avec formation d'un carbocation, quel est dans chaque cas le dérivé halogéné qui réagirait le plus facilement ?

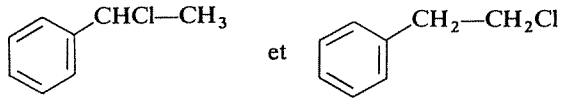
a) tBuBr et $CH_3{-}CH_2{-}CH_2Br$

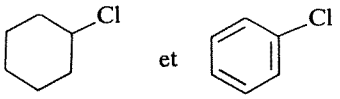
b) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2Cl$ et $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2Cl$

c) $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2Cl$ et $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2Cl$

d) $CH_3—CH_2—CH{=}CHCl$ et $CH_3—CH{=}CH—CH_2Cl$

e) $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2Cl$ et $CH_3—CH_2—CH{=}CHCl$

f) 

g) 

h) CH_3O—  CH_2Br et  —CH_2Br

i) $CH_3—CH_2—CH_2Cl$ et $CH_3—O—CH_2Cl$

⇨ 5.9 (23) (16)

5.4 A votre avis, les affirmations suivantes sont-elles exactes ou erronées? (Justifiez votre position.)

A) *Le même réactif, par exemple* OH^-, *dans les mêmes conditions, peut avoir deux comportements différents simultanés vis-à-vis d'un même dérivé halogéné.*

⇨ 5.14

B) *Dans un milieu à la fois basique et nucléophile, tous les dérivés halogénés donnent lieu à une compétition entre une réaction de substitution et une réaction d'élimination, ou du moins peuvent y donner lieu moyennant un choix convenable des conditions de réaction.*

⇨ 5.8 (18)

C) *La très grande électronégativité du fluor rend les dérivés fluorés RF beaucoup plus réactifs que les dérivés iodés RI.*

⇨ 5.12

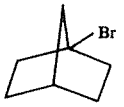
D) *Les organomagnésiens réagissant facilement sur les cétones, une réaction organomagnésienne ne peut jamais constituer une préparation d'une cétone.*

⇨ 5.17 (19)

E) *La réaction de Friedel et Crafts (hydrocarbure benzénique + dérivé halogéné, en présence de chlorure d'aluminium) peut tout aussi bien être considérée comme une substitution électrophile que comme une substitution nucléophile.*

⇨ 5.11

F) *La géométrie du bromo-1 bicyclo [2.2.1] heptane*



permet de justifier son inertie à l'égard des réactifs nucléophiles (substitution) comme à l'égard des réactifs basiques (élimination).

⇨ 5.22

5.5 Complétez les réactions suivantes, en identifiant les composés désignés par les lettres **A**, **B**, **C**, ... (Dans le second membre des équations, il s'agit toujours du produit principal de la réaction.)

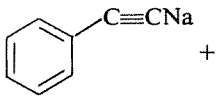
a) Chloro-1 méthyl-3 cyclohexane + $KC{\equiv}N \rightarrow$ **A**

b) $C_{12}H_{25}{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}{-}CH_3 + CH_3I \rightarrow$ **B**

c) **C** + KI → iodo-2 propane + Cl^-

d) Bromo-3 propène + $CH_3ONa \rightarrow$ **D**

e) $H{-}CO_2Na$ + Bromo-2 butane → **E**

f) 

+ Iodure d'isobutyle → **F**

g) Butène-1 $\xrightarrow{HCl}$ **G** $\xrightarrow{NH_3}$ **H**

h) Chlorocyclopentane $\xrightarrow[\Delta]{KOH\ conc.}$ **I** $\xrightarrow{KMnO_4\ conc.}$ **J**

i) tBuOH $\xrightarrow[2)\ NaNO_2]{1)\ HCl}$ **K**

j) Pentène-1 $\xrightarrow[peroxydes]{HBr}$ **L** $\xrightarrow{H_2O}$ **M**

k) **N** + $CH_3NH_2 \rightarrow$ **O** $\rightarrow CH_3{-}CH_2{-}NH{-}CH_3 + HCl$

l) Bromo-3 cyclohexène $\xrightarrow{NaOH\ dil.}$ **P** $\xrightarrow[[Ni]]{H_2}$ **Q**

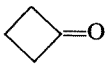
m) **R** $\xrightarrow{SOCl_2}$ $PhCH_2Cl$ $\xrightarrow{PhONa}$ **S**

n) Dibromo-1,4 cyclohexane $\xrightarrow[\Delta]{KOH\ conc.}$ **T**

o) Méthyl-2 chloro-3 butane $\xrightarrow[\Delta]{OH^-\ conc.}$ **U**

⇨ 5.20

5.6 Identifiez les composés **A**, **B**, **C**, ... intervenant dans les réactions suivantes, comme réactif ou comme produit formé.

a) Iodure de méthylmagnésium +  $\xrightarrow{\text{puis } H_2O}$ **A**

b) $HC{\equiv}CMgBr \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ CH_2{=}O}$ **B**

c) Chlorure de tertiobutyle $\xrightarrow{Mg}$ **C** $\xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ CO_2}$ **D**

d) **E** + $CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}N \xrightarrow{\text{puis } H_2O} Et{-}CO{-}iPr + NH_3$

e) $C_6H_5{-}CO_2CH_2CH_3 \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ F} C_6H_5{-}C(OH)(CH_2CH_3)_2$

f) Bromure d'isopropylmagnésium + Bromo-1 pentène-4 → **G**

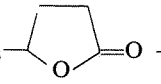
g) $CH_3CH_2{-}MgI$ + Méthyl-3 butyne-1 → **H** $\xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ CH_3CH{=}O}$ **I**

h) $H_2C{=}CH{-}CH_2{-}MgCl + CH_3{-}CH_2{-}COCl \xrightarrow{-80°}$ **J**

i) Bromure de cyclopentylmagnésium + $HC(OEt)_3 \xrightarrow{\text{puis } H_2O}$ **K**

j) $CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_2OH \xrightarrow{[H_2SO_4]}$ **L** $\xrightarrow{HBr}$ **M** $\xrightarrow{Mg}$ **N** $\xrightarrow[\text{puis } H_2O]{\text{oxyde d'éthylène}}$ **O**

k) $C_6H_6 \xrightarrow[[AlCl_3]]{Cl_2}$ **P** $\xrightarrow{Mg}$ **Q** $\xrightarrow[\text{puis } H_2O]{C_6H_5{-}CO{-}C_6H_5}$ **R**

l) $CH_3{-}$  $\xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ EtMgBr}$ **S**

⇨ 5.21

RÉPONSES

5.7 **5.1** a) Pour former le propane, l'organomagnésien ne peut qu'avoir fourni CH_3^- et le bromure d'éthyle $CH_3CH_2^+$ (rupture hétérolytique dans le sens correspondant à la polarisation de chaque liaison). Le nucléophile est donc CH_3^- (ou, si l'on préfère, $CH_3{-}MgBr$), qui se substitue à Br sur le groupe éthyle, en attaquant le CH_2 déficitaire :

$$CH_3^-\ \overset{+}{Mg}Br + CH_3{-}\overset{\delta+}{C}H_2{-}\overset{\delta-}{Br} \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_3 + MgBr_2$$

b) Le nucléophile est l'ion éthylate $CH_3CH_2O^-$, fourni par l'éthylate de sodium CH_3CH_2ONa, qui attaque un des deux carbones déficitaires de

l'oxyde d'éthylène :

$$CH_3CH_2O^- + H_2C\text{—}CH_2 \rightarrow CH_3CH_2\text{—}O\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}O^-$$

Le nouvel alcoolate formé est à son tour le nucléophile dans la seconde étape (hydrolyse) :

$$Et\text{—}O\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}O^- + \overset{\delta+}{H}\text{—}\overset{\delta-}{O}H \rightarrow Et\text{—}O\text{—}CH_2\text{—}CH_2OH + OH^-$$

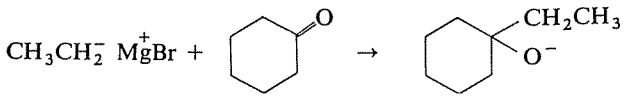
c) En considérant le résultat de la réaction, il est clair que l'ammoniac NH_3 a fixé un proton pris à l'eau, grâce au doublet libre porté par l'azote. C'est donc l'ammoniac qui a joué le rôle de nucléophile.

$$\ddot{N}H_3 + \overset{\delta+}{H}\text{—}\overset{\delta-}{O}H \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

d) Le nucléophile est l'ion phénate $C_6H_5O^-$:

$$C_6H_5O^- + \overset{\delta+}{C}H_3\text{—}\overset{\delta-}{O}\text{—}SO_2\text{—}\overset{\delta-}{O}\text{—}\overset{\delta+}{C}H_3 + {}^-OC_6H_5 \rightarrow 2\,C_6H_5\text{—}O\text{—}CH_3 + SO_4^=$$

e) C'est le carbanion $CH_3CH_2^-$, provenant de la rupture de l'organomagnésien, qui apporte les électrons de la nouvelle liaison C—C et qui est donc le nucléophile; il attaque le carbone du groupe carbonyle qui est déficitaire :



L'alcoolate formé, comme dans l'exemple b), est lui-même le nucléophile au cours de l'hydrolyse ultérieure.

f) L'ion I^- est déplacé par l'attaque nucléophile de l'amine (qui apporte le doublet nécessaire à la nouvelle liaison) sur le carbone déficitaire :

$$C_6H_5\text{—}\ddot{N}H_2 + \overset{\delta+}{C}H_3\text{—}\overset{\delta-}{I} \rightarrow C_6H_5\text{—}\overset{+}{N}H_2\text{—}CH_3 + I^-$$

g) Comme dans le cas a), l'organométallique est le réactif nucléophile qui déplace l'halogène (attaque du carbanion $HC{\equiv}C^-$).

h) C'est l'eau qui intervient comme nucléophile neutre, par les doublets libres de l'oxygène :

$$H_2\ddot{O} + CH_3\text{—}CH_2\text{—}\overset{\delta+}{C}H_2\text{—}\overset{\delta-}{Br} \rightleftarrows CH_3\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}\overset{+}{O}(H)\text{—}H \rightleftarrows CH_3\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}\ddot{O}H + H^+$$

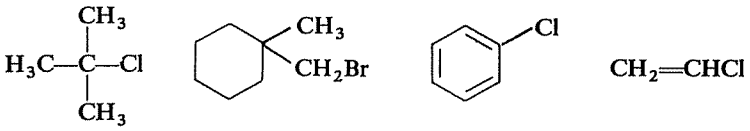
$$+ Br^-$$

En rapprochant les exemples c) et h), vous constatez que l'eau peut avoir, selon les circonstances, un comportement électrophile (vis-à-vis de l'ammoniac) par ses protons, au nucléophile (vis-à-vis d'un dérivé halogéné) par ses doublets libres.

5.8
5.4B

Cette affirmation, sous une forme aussi générale, est inexacte. La substitution est en principe toujours possible, mais il n'en est pas de même pour l'élimination, car la création d'une double liaison peut être rendue impossible par des raisons structurales.

Pour vous en convaincre, si nécessaire, considérez les quatre dérivés halogénés ci-dessous et recherchez pour chacun s'il peut se prêter ou non à une réaction d'élimination.

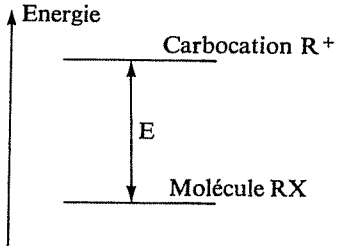


A **B** **C** **D**

⇨ 5.18

5.9
5.3

Il faut comparer, dans chaque cas, la stabilité des deux carbocations et, éventuellement, la différence de stabilité entre chaque dérivé halogéné et son carbocation. La formation du carbocation est en effet d'autant plus facile que l'énergie nécessaire est plus faible, or la valeur de cette énergie



(E sur le diagramme ci-dessus) est une différence et dépend donc tout autant de la stabilité du carbocation que de celle du dérivé halogéné. Un facteur de stabilisation du carbocation est favorable, puisqu'il abaisse le niveau d'énergie du carbocation et diminue ainsi E, mais un facteur de stabilisation de la molécule est défavorable, puisqu'il abaisse le niveau de celle-ci et par suite augmente E.

a) Il n'y a pas de différence de stabilité significative entre les deux dérivés halogénés, par contre le premier fournit un carbocation tertiaire, plus stable que le carbocation primaire fourni par le second. Le bromure de tertiobutyle est donc le plus réactif.

b) Le facteur déterminant est la très forte stabilisation du carbocation non saturé, par suite de la délocalisation électronique (résonance) qui y est possible :

$$[CH_3{-}CH{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2 \leftrightarrow CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH{=}CH_2] \quad \text{soit} \quad CH_3{-}\overset{\delta+}{C}H{\cdots}CH{\cdots}\overset{\delta+}{C}H_2$$

Le dérivé halogéné éthylénique est donc beaucoup plus réactif que le saturé.

c) La même raison que ci-dessus favorise la réactivité du premier dérivé halogéné par rapport au second. Le carbocation formé à partir de ce dernier ne bénéficie en effet pas de la même stabilisation, la double liaison étant trop éloignée du carbone portant la charge pour qu'il y ait délocalisation.

d) La *molécule* du premier dérivé est stabilisée par résonance

$$[CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}\ddot{\underset{..}{C}}l: \leftrightarrow CH_3{-}CH_2{-}\overset{-}{C}H{-}CH{=}\overset{+}{C}l]$$

alors que celle du second ne l'est pas.

Par contre, c'est le *carbocation* du second qui est stabilisé par résonance (cf. ci-dessus), celui du premier étant au contraire défavorisé par le fait qu'une charge positive est mal « acceptée » par un carbone éthylénique (sp^2), plus électronégatif qu'un carbone saturé (sp^3).

Conformément aux considérations générales du début, la conclusion est donc que le second dérivé halogéné (chlore en position allylique) est beaucoup plus réactif que le premier (chlore en position vinylique).

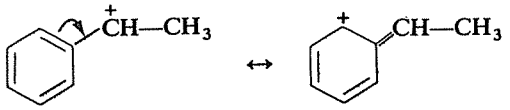
e) Les arguments démontrant la faible réactivité d'un halogénure vinylique demeurent valables par rapport à un halogénure saturé : molécule initiale stabilisée par rapport à la molécule saturée, carbocation au contraire défavorisé.

Le chloro-1 butane est donc plus réactif que le chloro-1 butène-1.

En rapprochant les conclusions formulées dans les cas b), d) et e), vous êtes maintenant en mesure d'établir le classement par réactivité décroissante des halogénures saturés, vinyliques et allyliques.

⇨ 5.23

f) Il s'agit de la même comparaison que dans le cas b), le cycle benzénique remplaçant la double liaison de la chaîne aliphatique et jouant le même rôle qu'elle dans la stabilisation du carbocation :



etc.

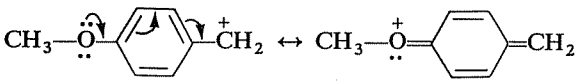
Le premier dérivé halogéné (chlore en position benzylique) est plus réactif que le second.

g) Le cas est analogue au cas e) ci-dessus. Le chlore directement lié au noyau benzénique (halogénures d'aryles ArX) est très peu réactif, pour la même raison que le chlore « vinylique », et le chlorure de cyclohexyle, qui n'a pas ce handicap, est plus réactif.

Vous devez connaître déjà un exemple de cette différence de réactivité, qui se manifeste notamment à propos de la réaction de Friedel et Crafts. Pouvez-vous préciser les faits ?

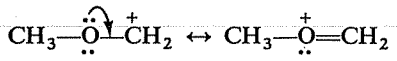
⇨ 5.16

h) Les deux carbocations sont conjugués avec le cycle benzénique, mais le premier bénéficie d'une stabilisation supplémentaire par la présence du groupe mésomère-donneur CH_3O— :



Le premier halogénure est donc plus réactif que le second.

i) Les deux carbocations seraient primaires, mais le second bénéficierait d'une stabilisation par résonance, du fait de la présence des doublets libres de l'oxygène :



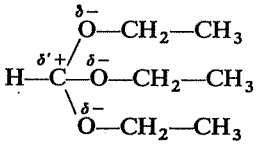
Le chloroéther est ainsi plus réactif que le chlorure d'alkyle.

5.10
5.2

a) Ce ne peut être que le carbone du groupe carbonyle, rendu déficitaire par l'électronégativité de l'oxygène.

b) Pour une raison analogue, une attaque nucléophile ne peut avoir lieu que sur le carbone du groupe nitrile.

c) Le carbone « central », soumis aux effets inductifs ajoutés des trois oxygènes est évidemment le principal site électrophile :



Les groupes CH_2 des radicaux éthyles pourraient constituer des sites électrophiles secondaires (polarisation de la liaison —O—C—) mais leur charge, et leur réactivité, sont beaucoup plus faibles (d'une manière générale, les éthers, comme Et—O—Et, sont très peu réactifs).

d) Dans cette molécule (N,N-diméthylformamide) c'est encore le carbone lié à *deux hétéroatomes* qui constitue le principal point d'attaque

pour un réactif nucléophile. Les groupes méthyles ne sont rendus que faiblement déficitaires (un seul N pour deux méthyles, N moins électronégatif que O).

e) Un premier site électrophile est évident : le carbone du groupe carbonyle. Mais il s'agit d'un système conjugué, dans lequel s'exerce un effet mésomère qui crée un second site électrophile.

Pour le mettre en évidence, il faut écrire la seconde forme limite (mésomère) significative pour cette structure. Le pouvez-vous? Quel est ce second site?

⇨ 5.13

f) L'oxygène rend déficitaires les deux carbones auxquels il est lié. Cependant, celui qui porte en outre un méthyle sera moins facilement attaqué par un réactif nucléophile. Voyez-vous les *deux* raisons que l'on peut invoquer pour expliquer cette différence de réactivité entre ces deux carbones?

⇨ 5.15

g) Cette question constitue un test de votre capacité à appliquer, dans une situation nouvelle, un résultat acquis dans un cas analogue.

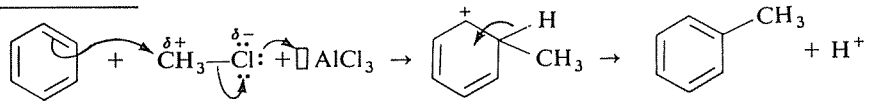
Parmi les six molécules envisagées jusqu'ici, quelle est celle qui présente une analogie avec ce nitrile éthylénique. Quelle conclusion en tirez-vous?

⇨ 5.24

5.11
5.4E

C'est parfaitement exact.

Si cela ne vous paraît pas évident, commencez par reconstituer le déroulement de la réaction de Friedel et Crafts, par exemple entre le benzène et le chlorure de méthyle.



Considéré du point de vue du cycle benzénique, le bilan de la réaction est une substitution de H^+ par le réactif électrophile CH_3^+ ; vu ainsi, c'est donc une substitution électrophile.

Par contre, du point de vue du dérivé halogéné, c'est une substitution de Cl^- (le chlore se sépare du carbone en emportant les électrons de liaison) par le cycle benzénique qui intervient en se liant au carbone déficitaire par ses électrons π, c'est-à-dire en apportant les électrons de la nouvelle liaison à former; c'est alors une substitution nucléophile effectuée sur CH_3Cl.

Retournez à 5.4 F)

5.12
5.4C

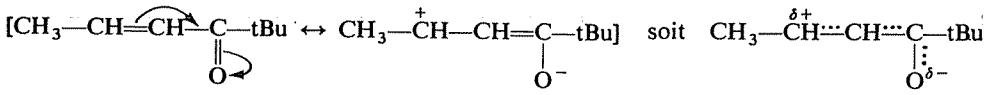
En réalité, c'est l'inverse : les dérivés fluorés sont très peu réactifs et les dérivés iodés les plus réactifs des dérivés halogénés.

Ceci démontre que l'électronégativité de l'halogène, donc la polarisation permanente de la liaison C—X, n'est pas le critère à considérer. C'est la *polarisabilité* de la liaison, c'est-à-dire son aptitude à se polariser à l'approche d'un réactif (donc, à la limite, à se rompre par ionisation) qui détermine la réactivité.

Cette polarisabilité (ou aptitude du nuage électronique à se déformer) augmente avec le rayon des atomes; l'atome d'iode étant beaucoup plus gros que l'atome de fluor, donc en quelque sorte plus « mou », la liaison C—I est plus polarisable et plus réactive que la liaison C—F.

Retournez à 5.4 D)

5.13
5.10e
5.2



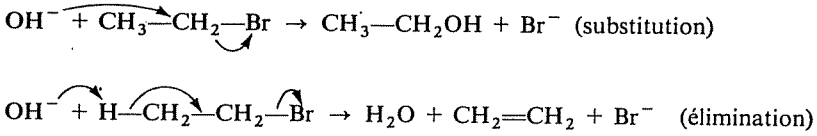
Une attaque nucléophile peut ainsi avoir lieu soit sur le groupe carbonyle, soit à l'extremité du système conjugué opposée à l'oxygène.

Retournez à 5.2 f) *ou* 5.10 f)

5.14
5.4A

C'est exact.

OH^- peut provoquer soit une substitution, en attaquant le carbone porteur de l'halogène (comportement nucléophile), soit une élimination en attaquant un H « en α » (comportement basique) :

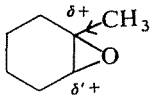


Retournez à 5.4 B)

5.15
5.10f
5.2

— Gêne stérique à l'approche du réactif (encombrement de l'espace autour du carbone).

— Diminution de la charge partielle positive, par l'effet inductif répulsif du groupe méthyle :



$(\delta < \delta')$

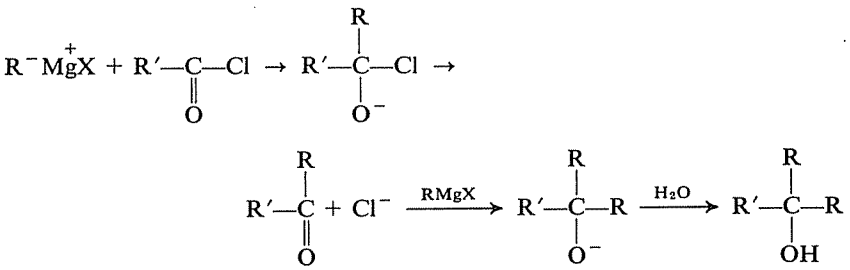
Retournez à 5.2 g) *ou* 5.10 g)

La réaction de Friedel et Crafts n'est possible qu'avec un halogénure dont l'halogène est porté par un carbone saturé; elle est impossible, en particulier, avec les halogénures d'aryles ArX (exemple : impossibilité de préparer le biphényle $C_6H_5—C_6H_5$ par réaction du chlorobenzène sur le benzène). **5.16** **5.9g** **5.3**

Retournez à 5.3 h) *ou* 5.9 h)

Si vous connaissez un tant soit peu les possibilités de synthèse offertes par la chimie des organomagnésiens, vous n'avez pu que classer cette proposition comme inexacte, à moins d'y ajouter la mention « à la température ordinaire ». Il existe en effet des réactions organomagnésiennes conduisant à une cétone, mais encore faut-il préciser dans quelles conditions. **5.17** **5.4D**

L'action d'un organomagnésien sur un chlorure d'acide, par exemple, conduit dans un premier temps à une cétone qui, normalement, réagit en effet avec l'organomagnésien présent, pour conduire à un alcoolate tertiaire et, après hydrolyse, à un alcool tertiaire.



Par contre, en effectuant la même réaction à très basse température (−80°), seule la première étape subsiste et on obtient réellement une cétone.

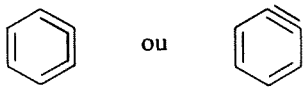
Il existe une autre réaction organomagnésienne conduisant à une cétone: la réaction avec les nitriles; à votre avis, l'existence de cette réaction constitue-t-elle au même titre un argument contre la proposition discutée ici?

⇨ 5.19

A et **D** peuvent subir une élimination et donnent, respectivement, de l'isobutène et de l'acétylène. **5.18** **5.8** **5.4B**

Dans **B**, le carbone voisin de celui qui porte l'halogène est quaternaire; il ne porte pas d'hydrogène et il est donc rigoureusement impossible de créer une double liaison entre lui et le groupe CH_2.

L'élimination d'une molécule d'hydracide dans le chlorobenzène **C** conduirait à une structure que l'on devrait représenter de l'une des deux manières suivantes :



Dans les deux cas, il s'agit d'une structure impossible, ou du moins extrêmement instable, ne serait-ce que pour des raisons stériques : les deux enchaînements C—C≡C—C et C=C=C=C sont en effet normalement linéaires et ne peuvent se trouver inclus dans un cycle de six carbones.

Retournez à 5.4 C)

5.19
5.17
5.4D

Vérifiez d'abord que vous avez reconstitué correctement la réaction d'un organomagnésien sur un nitrile :

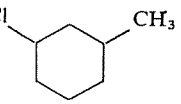
$$R^{-}\overset{+}{Mg}X + R'-C\equiv N \rightarrow R'-\overset{R}{\overset{|}{C}}=N^{-} \xrightarrow{H_2O} R'-\underset{\text{Imine}}{\overset{R}{\overset{|}{C}}=NH} \xrightarrow{H_2O} R'-\overset{R}{\overset{|}{C}}=O$$

Dans cette réaction, contrairement à la précédente, la cétone n'apparaît qu'après l'hydrolyse; elle ne peut donc se trouver en présence de l'organomagnésien, qui a été détruit par l'eau, et sa formation dans ces conditions ne peut être invoquée comme un contre-exemple infirmant la proposition.

Retournez à 5.4 E)

5.20
5.5

Nomenclature

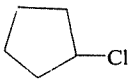
Chloro-1 méthyl-3 cyclohexane : 

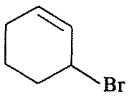
Iodo-2 propane : $CH_3—CHI—CH_3$

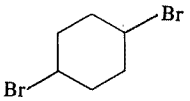
Bromo-3 propène : $CH_2=CH—CH_2Br$

Bromo-2 butane : $CH_3—CHBr—CH_2—CH_3$

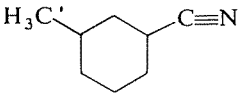
Iodure d'isobutyle : $(CH_3)_2CH—CH_2I$

Chlorocyclopentane : 

Bromo-3 cyclohexène : 

Dibromo-1,4 cyclohexane : 

Méthyl-2 chloro-3 butane : $CH_3—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CHCl—CH_3$

a) **A** : 

b) **B** : $C_{12}H_{25}—\overset{+}{N}(CH_3)_3I^-$

c) **C** : $CH_3—CHCl—CH_3$ (Chloro-2 propane)

d) **D** : $CH_2{=}CH—CH_2—O—CH_3$

e) **E** : $H—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—O—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CH_2—CH_3$

f) **F** : $Ph—C{\equiv}C—CH_2—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CH_3$ (Phényl-1 méthyl-4 pentyne-1)

g) **G** : $CH_3—CH_2—CHCl—CH_3$; **H** : $CH_3—CH_2—\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}—CH_3$

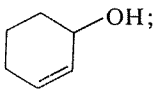
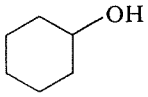
h) **I** : Cyclopentène; **J** : $HOOC—CH_2—CH_2—CH_2—COOH$

i) **K** : $(CH_3)_3C—NO_2$

j) **L** : $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2Br$;

M : $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2OH$

k) **N** : CH_3CH_2X; **O** : $CH_3—CH_2—\overset{+}{N}H_2—CH_3Cl^-$

l) **P** :  ; **Q** : 

m) **R** : $Ph—CH_2OH$; **S** : $Ph—CH_2—O—Ph$

n) **T** :  (formation préférentielle de l'isomère conjugué)

o) **U** : $CH_3—\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH—CH_3$ (et non pas le méthyl-3 butène-1; règle de Zaïtsev).

Nomenclature **5.21** **5.6**

Iodure de méthylmagnésium : $CH_3—MgI$

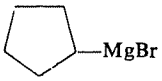
Chlorure de tertiobutyle : $(CH_3)_3C—Cl$

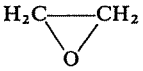
Bromure d'isopropylmagnésium : $(CH_3)_2CH—MgBr$

Bromo-1 pentène-4 : $BrCH_2—CH_2—CH_2—CH{=}CH_2$

Iodure d'éthylmagnésium : $CH_3—CH_2—MgI$

Méthyl-3 butyne-1 : $HC{\equiv}C—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CH_3$

Bromure de cyclopentylmagnésium : 

Oxyde d'éthylène : 

a) **A** : 

b) **B** : $HC{\equiv}C{-}CH_2OH$

c) **C** : tBuMgCl; **D** : tBu—COOH

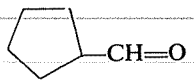
d) **E** : $CH_3{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}MgCl$

e) **F** : $CH_3CH_2{-}MgX$

f) **G** : $(CH_3)_2CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$

g) **H** : $(CH_3)_2CH{-}C{\equiv}C{-}MgI$; **I** : $(CH_3)_2CH{-}C{\equiv}C{-}CHOH{-}CH_3$

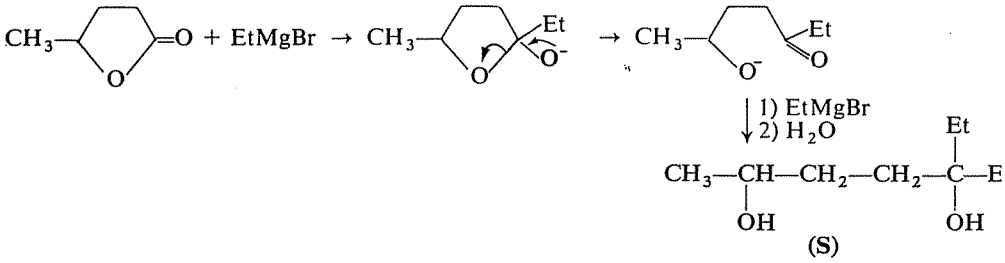
h) **J** : $CH_3CH_2{-}CO{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$

i) **K** : 

j) **L** : Isobutène; **M** : tBuBr;
N : tBuMgBr; **O** : $tBu{-}CH_2{-}CH_2OH$

k) **P** : C_6H_5Cl; **Q** : C_6H_5MgCl; **R** : $(C_6H_5)_3C{-}OH$

l) Au cas où cette question vous aurait plus embarrassé(e) que les autres, remarquez que le composé cyclique (qui s'appelle une lactone) n'est autre qu'un ester cyclique; appliquez-lui simplement la réaction générale des organomagnésiens sur les esters.

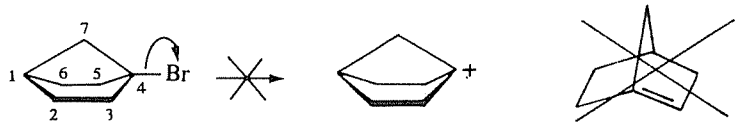


5.22
5.4F

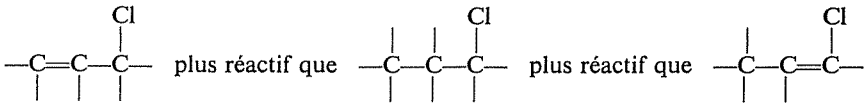
L'inertie de ce composé est effectivement attribuable à des raisons stériques.

— Substitution : aucun des deux mécanismes de la substitution nucléophile n'est possible. L'attaque directe (mécanisme bimoléculaire, ou S_N2) est rendue très difficile par l'encombrement général de l'espace autour du carbone portant l'halogène (comme pour tout halogénure tertiaire), et la formation d'un carbocation (mécanisme monomoléculaire, ou S_N1) est

extrêmement défavorisée par le fait que ce carbocation ne pourrait être plan :

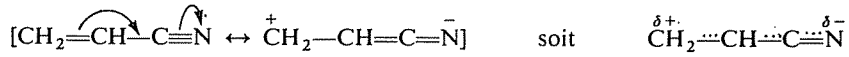


— Elimination : outre que les liaisons C—H et C—Br ne peuvent prendre la disposition relative voulue pour une élimination bimoléculaire (voir chapitre 11), et que l'impossibilité de créer un carbocation s'oppose à une élimination selon le mécanisme E1, l'alcène formé aurait une géométrie « anormale ». La rigidité de la molécule s'opposerait à la coplanéité des liaisons issues du carbone éthylénique, et il ne peut donc exister de double liaison impliquant un carbone « tête de pont » (carbones 1 et 4) dans le squelette du bicyclo [2.2.1] heptane (règle de Bredt).



5.23
5.9e
5.3

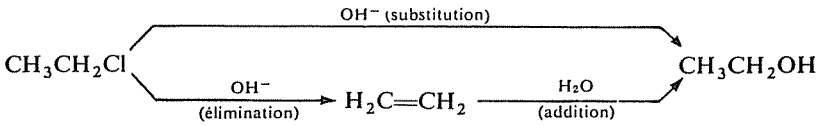
Le cas analogue n'est pas b) mais e). L'important est en effet que, comme cette cétone insaturée conjuguée, l'acrylonitrile $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N$ est le siège d'une délocalisation électronique et d'un effet mésomère : **5.24** **5.10g** **5.2**



Les deux sites électrophiles sont donc le carbone de la fonction nitrile et le groupe CH_2.

2e SÉRIE

A partir du chloroéthane, deux voies peuvent conduire à l'éthanol : **5.25**



Dans le cas général, ces deux voies ne sont pas toujours équivalentes, en ce sens qu'elles ne conduisent pas toujours au même alcool.

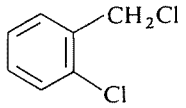
Voyez-vous pourquoi ? Cherchez un exemple où il en soit effectivement ainsi (il vous en sera également proposé un dans la réponse).

⇨ 5.33

5.26 Lorsqu'une molécule contient deux fonctions de même type, il est en général très difficile de n'en faire réagir qu'une et de ne pas modifier l'autre.

Voici pourtant des composés bifonctionnels dans lesquels (moyennant, il est vrai, des conditions convenables) il est possible d'effectuer une réaction sélective sur une seule des deux fonctions.

A votre avis, quel est le site qui réagira préférentiellement et quelle est l'explication de cette plus grande réactivité ?

a) $ClCH_2—CH_2—CH_2I$
b) $ClCH{=}CH—CH_2Cl$
c) 
(dans une substitution nucléophile)

d) $CH_3—CO—CH_2—CH_2—COCl$ (dans l'addition d'un organomagnésien)

⇨ 5.37

5.27 Voici un petit problème pratique :

Disposant de deux moles de bromure de néopentyle (bromo-1 diméthyl-2,2 propane), on se propose de faire la synthèse du tétraméthyl-2,2,5,5 hexane par la méthode suivante :

$$RX + Mg \rightarrow RMgX$$
$$RMgX + RX \rightarrow R—R$$

$$(R = CH_3—\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}—CH_2—,\ X = Br)$$

On doit donc prendre une partie de l'halogénure pour former l'organomagnésien et garder le reste pour effectuer la seconde réaction. Or on sait que l'organomagnésien ne se forme pas avec un rendement de 100 % et l'on doit néanmoins disposer du même nombre de moles de RMgX et de RX pour effectuer la seconde réaction. Il ne suffit donc pas de faire au début deux parts égales du bromure de néopentyle.

Pour déterminer le rendement de la première réaction, on procède à un essai en faisant réagir 3 g de bromure de néopentyle avec du magnésium puis en hydrolysant l'organomagnésien formé et en mesurant le volume du dégagement gazeux recueilli (l'hydrolyse peut être considérée comme une réaction totale). On recueille ainsi 0,355 litre de ce gaz (volume ramené aux conditions normales).

En fonction de ces renseignements, comment doit-on partager entre les deux réactions la quantité de bromure de néopentyle dont on dispose

pour l'utiliser de la meilleure façon et préparer le plus possible de l'hydrocarbure attendu ? Combien peut-on en obtenir au maximum ?

⇨ 5.34

5.28 Identifiez les composés intervenant dans les enchaînements de réactions suivants, représentés par les lettres **A**, **B**, **C**, ... **X**.

Ne cherchez pas à écrire immédiatement des formules. Attachez-vous seulement, en premier lieu, à identifier la fonction des composés inconnus, à élucider la nature des réactions effectuées (addition, élimination, substitution, synthèse magnésienne, etc.), et à reconnaître le schéma général de l'enchaînement. Ensuite, à partir de la « clé » fournie, vous pourrez déterminer la structure exacte des composés mis en jeu. Réfléchissez avec méthode...

A) $HC{\equiv}CH + 2\,CH_3MgCl \rightarrow \mathbf{A} + 2\,CH_4$

$\mathbf{A} + 2\,H_2C{=}O$, puis $H_2O \rightarrow \mathbf{B} + Mg(OH)_2 + MgCl_2$

$\mathbf{B} \xrightarrow[{[Ni]}]{H_2} \mathbf{C}$

$\mathbf{C} + 2\,HCl \rightleftarrows \mathbf{D} + 2\,H_2O$

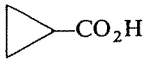
$\mathbf{D} + 2\,KC{\equiv}N \rightarrow \mathbf{E} + 2\,KCl$

⇨ 5.35

B) $\mathbf{F} + Mg \rightarrow \mathbf{G}$

$\mathbf{F} + KC{\equiv}N \rightarrow \mathbf{H} + KBr$

$\mathbf{G} + \mathbf{H} \rightarrow \mathbf{I} \xrightarrow{H_2O} \mathbf{J} + NH_3$

$\mathbf{G} + CO_2$, puis $H_2O \rightarrow$ 

⇨ 5.40 (43)

C) $2\,C_6H_6 + \mathbf{K} \xrightarrow{AlCl_3} \mathbf{L} + 2\,HCl$

$\mathbf{L} + Cl_2 \xrightarrow{\text{lumière}} \mathbf{M} + HCl$

$\mathbf{M} + NH_3 \rightarrow \mathbf{N} + HCl$

$\mathbf{N} + \mathbf{M} \rightarrow \mathbf{O} + HCl$

$\mathbf{M} + Mg \rightarrow \mathbf{P}$

$\mathbf{P} + CH_2{=}O$, puis $H_2O \rightarrow \mathbf{Q}$

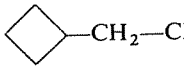
$\mathbf{Q} \xrightarrow{H^+} C_6H_5{-}\underset{\underset{CH_2}{\|}}{C}{-}C_6H_5 + H_2O$

⇨ 5.36 (39)

D) $\mathbf{R} + HBr \xrightarrow{\text{peroxydes}} \mathbf{S}$

$\mathbf{S} + Mg \rightarrow \mathbf{T}$

$\mathbf{T} + H_2\underset{\underset{O}{\diagdown\diagup}}{C{-}CH_2}$, puis $H_2O \rightarrow \mathbf{U} + MgBrOH$

$\mathbf{U} \xrightarrow{H^+}$  $-CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + H_2O$

(suite au verso)

$$U \xrightarrow{SOCl_2} V + SO_2 + HCl$$
$$HC{\equiv}CH + NaNH_2 \rightarrow W + NH_3$$
$$V + W \rightarrow X + NaCl$$

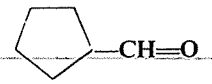
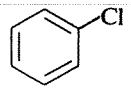
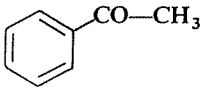
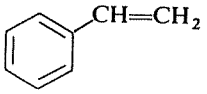
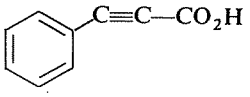
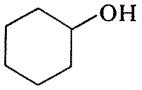
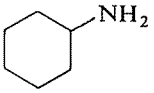
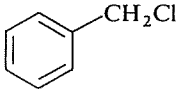
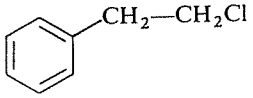
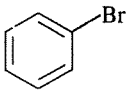
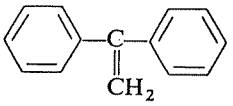
⇨ 5.38 (41)

5.29

Trouvez un enchaînement de réactions, aussi court que possible, permettant de réaliser les transformations suivantes.

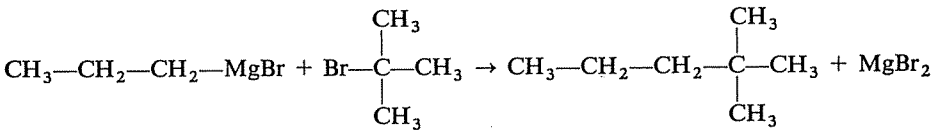
La seule obligation qui vous est faite est d'utiliser le « composé de départ » indiqué; vous disposez de tout autre composé organique ou minéral dont vous auriez besoin.

Relisez les conseils qui vous ont été donnés au début de 3.48

	Composé de départ	*Composé d'arrivée*
a)	Propène	Hexane
b)		
c)		
d)		
e)	Chloro-1 butane (seule matière première organique)	Octyne-3
f)	Propyne	$(CH_3)_3C{-}OH$
g)	Butène-2	Méthyl-2 butène-1
h)	$CH_3CH_2{-}CO{-}CH_2CH_3$	Phényl-3 chloro-3 pentane
i)		
j)		
k)		

⇨ 5.42

5.30 Un technicien-chimiste, chargé de préparer du diméthyl-2,2 pentane, a imaginé de faire réagir du bromure de propylmagnésium avec du bromure de tertiobutyle :



Il constate avec surprise, en distillant le contenu de son ballon, qu'il ne contient rien d'autre que le solvant utilisé et du bromure de magnésium.

Il recommence l'opération pour essayer d'éclaircir l'énigme et constate alors qu'il se produit au cours de la réaction un dégagement gazeux. Il recueille ce gaz et s'aperçoit (par chromatographie en phase gazeuse) que c'est un mélange de deux constituants.

L'un d'eux s'identifie au gaz qu'il peut obtenir par ailleurs en hydrolysant l'organomagnésien; l'autre décolore une solution de brome, son spectre infrarouge possède une bande caractéristique du groupe méthylène $=CH_2$ et son spectre de résonance magnétique nucléaire montre deux pics à des abscisses caractéristiques des groupes méthyles et des hydrogènes vinyliques $H—\underset{|}{C}=$, avec des intensités respectives dans le rapport de 3 à 1.

Quels sont ces deux gaz?

Comment expliquer ce qui s'est passé et l'échec de la synthèse projetée?

⇨ 5.44

5.31 Le même chimiste, un autre jour, entreprend d'hydrolyser le Chloro-1 cyclohexyl-1 butène-2 (**A**), pour préparer le cyclohexyl-1 butène-2 ol-1 (**B**), et escompte obtenir un très bon rendement, comme le jour où il a hydrolysé de la même façon le chloro-2 pentène-3 (**C**). Dans les deux cas en effet, le chlore se trouve en « position allylique » et doit être très activé.

a) Quelle est la réaction attendue? Pourquoi le chlore est-il « activé »?

⇨ 5.59

b) Lors de la distillation du produit obtenu, il s'avère que l'on peut séparer deux fractions (I et II), en quantités sensiblement égales. L'analyse élémentaire de ces deux composés montre qu'ils ont la même composition centésimale (% C : 77,92; % H : 11,68; % O : 10,38) et ils ont également la même masse moléculaire (M = 154). Leurs spectres infrarouges montrent tous deux les bandes caractéristiques d'une fonction alcool secondaire et d'une double liaison éthylénique. Par contre, lors d'une coupure de la double liaison par l'ozone, I donne de l'acétaldéhyde $CH_3—CHO$ et II donne de l'aldéhyde cyclohexane-carboxylique $C_6H_{11}—CHO$ (indépendamment, dans chaque cas, d'un second produit de coupure, non identifié).

Quels sont les deux produits obtenus ? Comment expliquer leur formation ?

⇨ 5.57 (56)

c) Si une réaction analogue était effectuée sur le Chloro-3 diméthyl-3,3 propène (**D**), obtiendrait-on encore deux produits dans des proportions sensiblement égales ? Le résultat serait-il différent si l'on hydrolysait le Chloro-3 diméthyl-1,1 propène ?

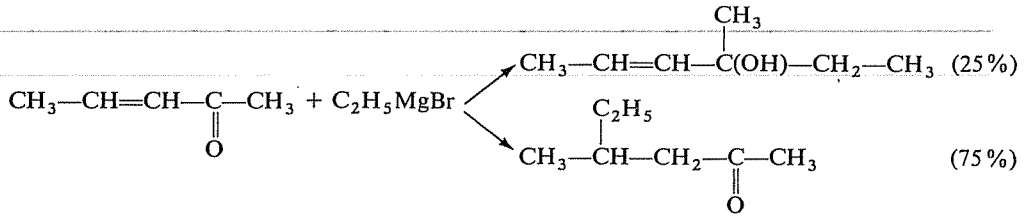
⇨ 5.61

d) Quels produits seraient obtenus dans l'hydrolyse du Chloro-1 hexadiène-2,4 (**E**)?

⇨ 5.60

5.32 Encore une constatation apparemment surprenante, mais que vous devriez pouvoir expliquer en y réfléchissant :

L'action du bromure de méthylmagnésium sur la pentène-3 one-2 fournit un mélange de deux produits .



Si l'un de ces produits était attendu, l'autre ne l'était pas, du moins sur la base du comportement habituel d'un organomagnésien vis-à-vis d'une cétone.

Essayez de reconstituer l'ensemble des réactions observées.

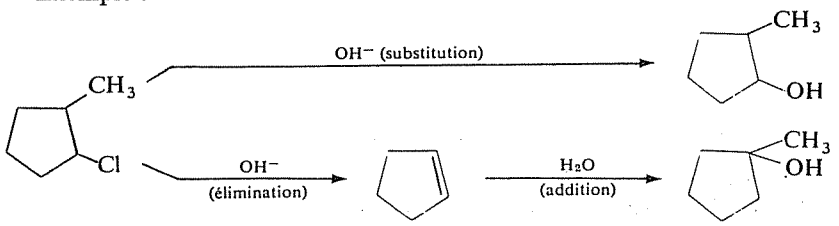
Notez une indication dont vous comprendrez ultérieurement l'intérêt : si, dans une réaction, il se forme un énol —C(OH)=C—, il se réarrange spontanément en cétone —CH—C(=O)—.

⇨ 5.58

RÉPONSES

5.33 **5.25** La substitution introduit toujours le groupe OH sur le carbone qui portait l'halogène, mais il n'en est pas de même dans l'addition : dans l'hydratation d'une double liaison le groupe OH se porte sur le carbone le plus substitué (règle de Markownikov).

Exemple :



Par contre, le chloro-1 méthylcyclopentane (chlore et méthyle portés par le même carbone) conduirait au même alcool au terme des deux procédures.

---

a) *Rendement de la préparation de l'organomagnésien* **5.34** **5.27**

Le dégagement gazeux est formé de néopentane :

$$(CH_3)_3C—CH_2Br \xrightarrow{Mg} (CH_3)_3C—CH_2MgBr \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_4C + MgBrOH$$

3 g de bromure de néopentyle (M = 151) représentent 0,0198 mole et si la réaction avait été totale (rendement 100 %) on aurait dû recueillir $22{,}4 \times 0{,}0198 = 0{,}443$ litre de néopentane. Le rendement de la formation de l'organomagnésien est donc 0,355 : 0,443 = 0,8 (soit 80 %).

b) *Partage du bromure de néopentyle*

On possède donc maintenant 1,98 mole de bromure. Soit x le nombre de moles prélevés pour former l'organomagnésien; il en restera $1{,}98 - x$ et on aura pu préparer $x \times 0{,}8$ moles d'organomagnésien.

Puisqu'on veut pouvoir faire réagir l'organomagnésien et le dérivé halogéné en proportions molaires égales, x doit satisfaire à la condition :

$$1{,}98 - x = 0{,}8\,x, \qquad \text{d'où} \quad x \doteq 1{,}1 \text{ mole}$$

La seconde réaction pourra ainsi être effectuée avec 0,88 mole de chaque réactif, et l'on obtiendra au maximum (si son rendement est 100 %) 0,88 mole de tétraméthyl-2,2,5,5 hexane, soit $144 \times 0{,}88 = 126{,}7$ g.

La « clé » est donnée dès le départ; il n'y a donc qu'à suivre directement « en clair » le déroulement des réactions. **5.35** **5.28A**

1re réaction : l'acétylène réagit par ses deux hydrogènes labiles avec un organomagnésien; le dégagement de méthane traduit l'arrachement d'un proton par le carbanion CH_3^-, pour donner son acide conjugué CH_4. **A** doit donc être le double magnésien de l'acétylène ClMg—C≡C—MgCl.

A → B : Réaction de ce double organomagnésien avec l'aldéhyde formique; formation de $HOCH_2—C{\equiv}C—CH_2OH$.

B → C : Hydrogénation de la triple liaison, totale puisqu'on opère en présence de nickel. **C** : $HOCH_2—CH_2—CH_2—CH_2OH$.

C → D : Formation du dérivé dichloré $ClCH_2—CH_2—CH_2—CH_2Cl$.

D → E : Double substitution nucléophile par les ions $\bar{C}{\equiv}N$; **E** : $N{\equiv}C—(CH_2)_4—C{\equiv}N$, nitrile adipique, utilisé dans la synthèse du nylon.

5.36
5.28C

Cet enchaînement de réactions comporte un « embranchement »; à partir de M on effectue deux séries de réactions indépendantes :

$$K \rightarrow L \rightarrow M \begin{cases} \nearrow N \rightarrow O \\ \searrow P \rightarrow Q \rightarrow \text{Diphényl-1,1 éthylène} \end{cases}$$

1re réaction : Réaction de Friedel et Crafts *avec un dérivé dihalogéné.*

L → M : Chloration radicalaire sur une chaîne latérale (un seul H substitué, puisqu'il se forme une seule molécule HCl).

M → N : Formation d'une amine primaire $R—NH_2$ à partir du dérivé monohalogéné **M**.

N → O : Réaction d'une amine primaire avec le dérivé halogéné **M**; formation d'une amine secondaire.

M → P : Formation de l'organomagnésien du dérivé halogéné **M**.

P → Q : Synthèse d'un alcool primaire **Q**.

Dernière réaction : Déshydratation de cet alcool *primaire.*

Vous pouvez maintenant remonter la filière.

⇨ 5.39

5.37
5.26

Pour les quatre composés cités, la réponse se trouve en fait dans divers exercices précédents, ainsi que l'explication de cette réponse en ce qui concerne les trois premiers. Si vous êtes réellement embarrasé(e) pour répondre, mieux vaut d'abord revoir ces exercices (5.3, 5.4 C, 5.4 D).

Ces réponses ne sont rappelées ici que d'une façon succincte :

a) La liaison C—I réagira préférentiellement, par suite de la plus grande polarisabilité de l'atome d'iode (grand rayon).

Exemple :

$$ClCH_2—CH_2—CH_2I + HC{\equiv}CNa \rightarrow ClCH_2—CH_2—CH_2—C{\equiv}CH$$

b) Le chlore en position allylique est beaucoup plus réactif que le chlore en position vinylique, par suite des possibilités de délocalisation électronique

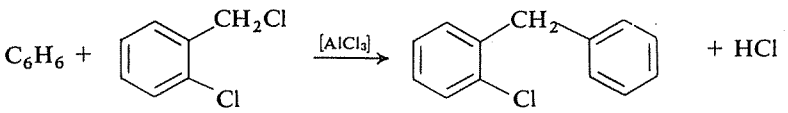
existant dans l'enchaînement moléculaire vinylique et dans le carbocation allylique.

Exemple :

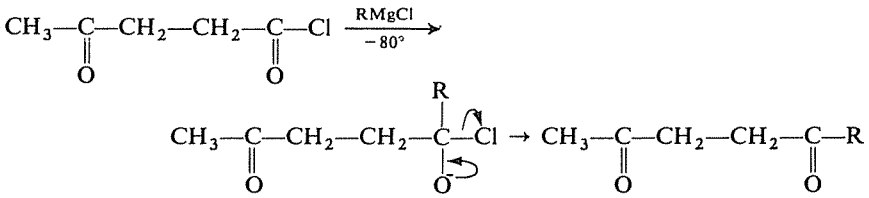
$$ClCH{=}CH{-}CH_2Cl + CH_3ONa \rightarrow ClCH{=}CH{-}CH_2{-}OCH_3 + NaCl$$

c) Pour les mêmes raisons, le chlore en position benzylique est beaucoup plus réactif que le chlore directement lié au cycle.

Exemple :



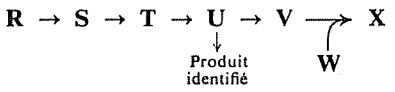
d) La plus grande reactivité de la fonction chlorure d'acide est démontrée par la possibilité, à très basse température, de l'attaquer par un organomagnésien et de ne pas poursuivre la réaction sur la fonction cétone qui en résulte. Il doit donc être possible d'effectuer une réaction telle que la suivante, dans laquelle une fonction cétone préexistante n'est pas touchée non plus :



L'attaque par l'organomagnésien étant de caractère nucléophile, il n'est pas surprenant que le carbone de la fonction chlorure d'acide soit attaqué préférentiellement, puisqu'il est soumis aux effets attractifs ajoutés de l'oxygène et du chlore.

5.38
5.28D

L'enchaînement est schématiquement le suivant :



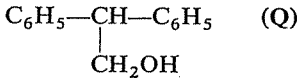
S est évidemment un dérivé halogéné et **T** un organomagnésien. **U** doit donc être un alcool primaire, dont la déshydratation donne le produit identifié (ce dernier pourrait provenir également de la déshydratation d'un alcool secondaire, mais cette hypothèse est incompatible avec l'origine de l'alcool **U**).

V est un dérivé halogéné, qui est finalement condensé avec le dérivé sodé de l'acétylène **W**.

⇨ 5.41

5.39
5.36
5.28C

Puisque **Q** est un alcool primaire, ce ne peut être que



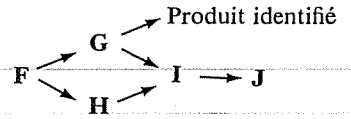
d'où :

K : CH_2Cl_2
L : $C_6H_5—CH_2—C_6H_5$
M : $C_6H_5—CHCl—C_6H_5$
N : $C_6H_5—CH(NH_2)—C_6H_5$

O : $C_6H_5—CH(NH—CH(C_6H_5)—C_6H_5)—C_6H_5$
P : $C_6H_5—CH(MgCl)—C_6H_5$

5.40
5.28B

Schéma de l'enchaînement :



F ne peut être qu'un dérivé halogéné, qui sert à la fois à préparer un organomagnésien (**G**) et à faire la synthèse d'un nitrile (**H**).

La réaction de **G** sur **H** conduit donc à une imine **I** puis, par hydrolyse, à une cétone **J**.

G est identifiable par la dernière réaction.

⇨ 5.43

5.41
5.38
5.28D

R :  $—CH=CH_2$

S :  $—CH_2—CH_2Br$

T :  $—CH_2—CH_2MgBr$

U :  $—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2OH$

V :  $—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2Cl$

W : $HC≡CNa$

X :  $—(CH_2)_4—C≡CH$

5.42
5.29

a) Synthèse d'un alcane avec doublement du nombre de carbones. Vous devez penser à la réaction de Wurtz ou à sa variante mettant en œuvre un organomagnésien.

⇨ 5.45

b) Il s'agit de préparer un aldéhyde en apportant un carbone supplémentaire (celui de la fonction aldéhyde). Recherchez la réaction à mettre en œuvre, déterminez la molécule initiale nécessaire, puis préoccupez-vous de la façon de l'obtenir à partir de la matière première imposée.

⇨ 5.47

c) Pour préparer cette cétone, on peut retenir par exemple la réaction d'un organomagnésien sur un nitrile et, en principe, deux schémas peuvent être envisagés;

$$Ph—C{\equiv}N + CH_3MgBr$$

ou

$$Ph—MgCl + CH_3—C{\equiv}N$$

Pour opérer un choix judicieux entre les deux méthodes, il faut considérer la plus ou moins grande facilité à préparer, à partir du chlorobenzène fourni, les deux intermédiaires.

⇨ 5.46

d) Quelle est la réaction magnésienne qui donnerait cet acide acétylénique? Quel composé acétylénique est antérieurement nécessaire? Comment l'obtenir à partir du styrène $Ph—CH{=}CH_2$?

⇨ 5.49

e) Il s'agit de condenser l'une sur l'autre deux molécules en C_4 et, puisque la molécule en C_8 est un alcyne, il semble indiqué de chercher à réaliser l'alkylation du butyne-1 par le chloro-1 butane. Le problème se ramène alors à préparer le butyne-1 et à réaliser l'alkylation.

⇨ 5.51

f) Puisqu'il s'agit de préparer un alcool tertiaire avec accroissement du nombre de carbones, vous devez penser à une synthèse magnésienne, par exemple à partir d'une cétone.

⇨ 5.48

g) La préparation d'un alcène avec augmentation du nombre de carbones passe sans doute par la synthèse préalable d'un alcool, au moyen d'une synthèse magnésienne. Cet alcool peut être le méthyl-2 butanol-1 ou le méthyl-2 butanol-2; à vous de voir lequel se préparerait le plus facilement à partir du butène-2.

⇨ 5.50

h) L'obtention de ce dérivé chloré nécessite la préparation préalable de l'alcool correspondant.

⇨ 5.53

i) Comment accède-t-on à une amine primaire? (Dans l'état actuel de vos connaissances, vous n'avez pas le choix...).

⇨ 5.55

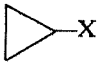
j) En général, un dérivé halogéné provient soit d'un alcène (addition), soit d'un alcool (substitution).

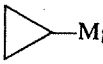
⇨ 5.52

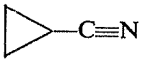
k) Une fois encore, cherchez à fabriquer un alcool, dont la déshydratation fournira l'hydrocarbure voulu. Attention : vous pouvez utiliser ici une méthode très directe (une condensation magnésienne, puis la déshydratation).

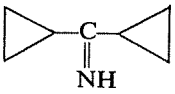
⇨ 5.54

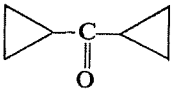
5.43
5.40
5.28B

F : 

G : 

H : 

I : 

J : 

5.44
5.30

Identification des deux gaz

L'hydrolyse du bromure de propylmagnésium donne du propane :

$$CH_3—CH_2—CH_2MgBr + H_2O \rightarrow CH_3—CH_2—CH_3 + \\ + 1/2\ Mg(OH)_2 + 1/2MgBr_2$$

L'autre gaz décolore le brome, c'est donc un alcène, ainsi que le confirment par ailleurs les spectres infrarouges ($=CH_2$) et de R.M.N. ($H—\underset{|}{C}=$).

Cette molécule contient donc au minimum deux H « méthyléniques » (cf. spectre infrarouge) et six H dans des groupes méthyles (rapport des intensités en R.M.N.). La formule la plus simple en accord avec ces données est celle de l'isobutène $H_2C=C(CH_3)_2$ qui, d'autre part (indice à ne pas négliger) a le même squelette carboné que le radical du bromure de tertiobutyle.

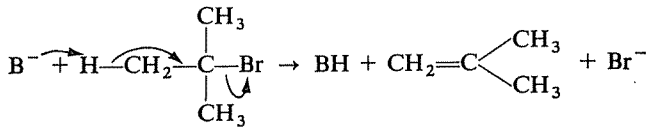
(Le rapport des intensités en R.M.N. serait le même si la molécule contenait quatre H méthyléniques et douze H méthyliques, mais alors le composé comporterait au moins dix carbones et ne serait plus un gaz à la température ordinaire.)

STOP

Il reste maintenant à expliquer comment il a pu se former dans cette réaction du propane et de l'isobutène.

On peut faire raisonnablement l'hypothèse que le propane vient de l'organomagnésien et l'isobutène du bromure de tertiobutyle (identité des squelettes carbonés).

Le bromure de tertiobutyle aurait donc subi une élimination, qui nécessite l'intervention d'une base :



Cette base ne peut être que le carbanion propyle, fourni par l'organomagnésien (les organomagnésiens peuvent effectivement avoir un comportement basique à l'égard de tout donneur potentiel de proton); donc

$$B^- = CH_3—CH_2—CH_2^-.$$

Le diméthyl-2,2 pentane attendu aurait résulté d'une réaction de substitution, par attaque du carbanion propyle sur le carbone tertiaire du bromure de tertiobutyle; l'isobutène obtenu résulte d'une élimination, par attaque de ce même carbanion sur un H « en α ». En l'occurrence, les deux comportements possibles de ce carbanion sont les mêmes que ceux de OH^-, par exemple; il s'agit simplement d'une manifestation de la compétition fréquente entre substitution et élimination dans les réactions des dérivés halogénés, avec cette particularité qu'ici l'élimination devient nettement prédominante, voire exclusive.

Il en est souvent ainsi avec les dérivés halogénés tertiaires, très encombrés autour du carbone portant l'halogène, car l'élimination conduit à une molécule plane dans laquelle la compression stérique est moindre, alors que la substitution conserve l'hybridation tétragonale du carbone et les angles « tétraédriques ».

5.45

$$CH_3—CH=CH_2 \xrightarrow[\text{peroxydes}]{HBr} CH_3—CH_2—CH_2Br$$

puis : **5.42a**

soit $2\,CH_3—CH_2—CH_2Br + 2\,Na \rightarrow \text{Hexane} + 2\,NaBr$ **5.29a**

soit $CH_3—CH_2—CH_2Br + Mg \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2MgBr$

$CH_3—CH_2—CH_2MgBr + CH_3—CH_2—CH_2Br \rightarrow \text{Hexane} + MgBr^2$

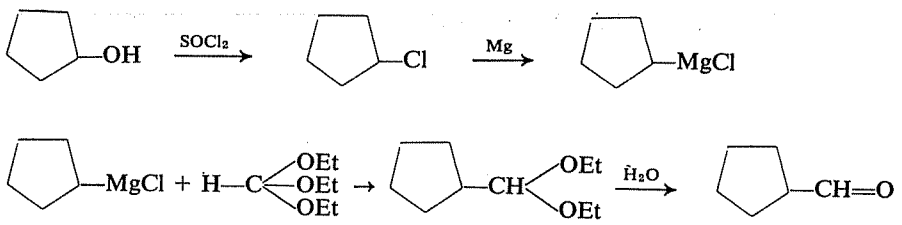
5.46

Pour préparer le nitrile Ph—C≡N, il faudrait opérer une substitution nucléophile entre le chlorobenzène et le cyanure de potassium, or vous savez qu'un chlore directement lié à un noyau benzénique est très peu réactif dans une telle réaction. **5.42c** **5.29c**

Il vaut donc mieux choisir l'autre voie, les organomagnésiens benzéniques ayant, au contraire, une bonne réactivité :

$$C_6H_5Cl \xrightarrow{Mg} C_6H_5MgCl \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ CH_3—C\equiv N} C_6H_5—CO—CH_3 + NH_3$$

5.47
5.42b
5.29b



Vous auriez pu utiliser aussi, si vous la connaissez, la réaction du même organomagnésien sur le N,N-diméthylformamide $H—CO—N(CH_3)_2$.

5.48
5.42f
5.29f

$$CH_3—C{\equiv}CH \xrightarrow[{[Hg^{++}]}]{H_2O} CH_3—CO—CH_3 \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ CH_3MgBr} (CH_3)_3C—OH$$

5.49
5.42d
5.29d

La dernière étape ne peut être que :

$$C_6H_5—C{\equiv}C—MgBr \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ CO_2} C_6H_5—C{\equiv}C—CO_2H$$

D'où la suite des réactions :

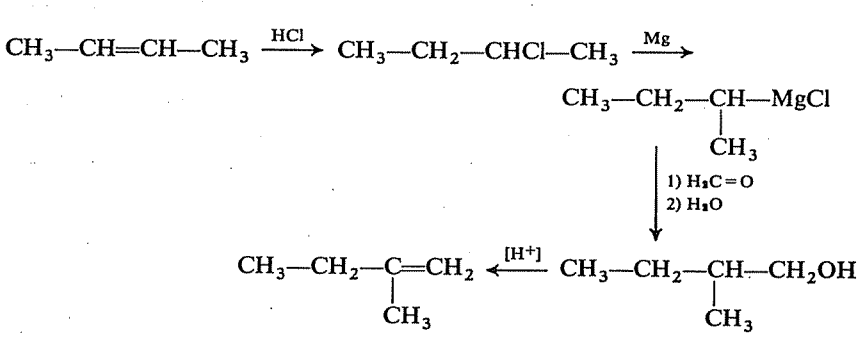
$$C_6H_5—CH{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2} C_6H_5—CHBr—CH_2Br \xrightarrow[\Delta]{KOH} C_6H_5—C{\equiv}CH$$

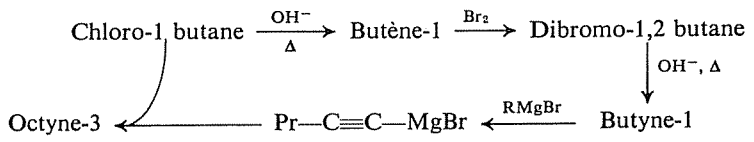
$$\downarrow CH_3MgBr^*$$

$$C_6H_5—C{\equiv}C—CO_2H \xleftarrow[2)\ H_2O]{1)\ CO_2} C_6H_5—C{\equiv}C—MgBr + CH_4$$

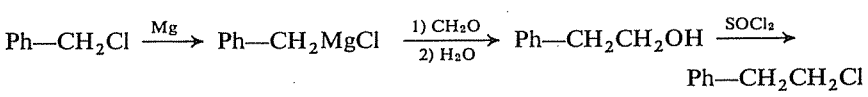
(*) Ou n'importe quel autre organomagnésien RMgX; on a cependant intérêt à ce que l'hydrocarbure RH soit gazeux, de façon qu'il s'élimine spontanément.

5.50
5.42g
5.29g

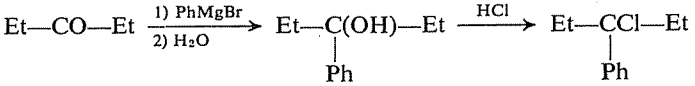




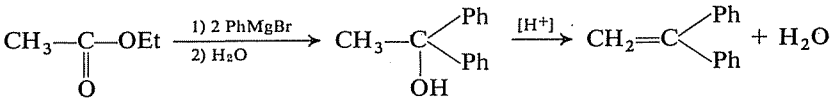
5.51
5.42e
5.29e



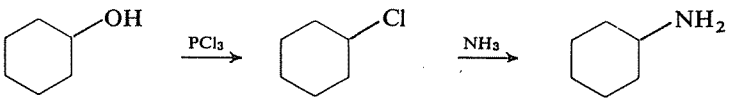
5.52
5.42j
5.29j



5.53
5.42h
5.29h



5.54
5.42k
5.29k



5.55
5.42i
5.29i

La situation est identique, à ceci près que les deux formes limites (et les deux alcools obtenus) sont identiques.

La résonance du carbocation passe donc inaperçue du point de vue structural, et ne se manifeste que par l'accélération de la réaction.

Retournez à 5.31 c)

5.56
5.57
5.31

Avec les informations dont on dispose, l'identification des deux fractions obtenues ne peut être faite dans l'absolu, et il faut se référer à ce qui est possible, voire attendu, dans cette réaction.

La composition centésimale et la masse moléculaire permettent de déterminer la formule brute commune à ces deux composés (qui sont donc isomères) : $C_{10}H_{18}O$.

5.57
5.31b

C'est la formule brute du produit attendu **B**, dont on peut raisonnablement supposer, dans ces conditions, qu'il constitue la fraction I puisqu'en outre sa coupure par l'ozone donnerait effectivement de l'acétaldéhyde.

L'ozonolyse de la fraction II fournissant de l'aldéhyde cyclohexanecarboxylique, ce composé doit comporter l'enchaînement $C_6H_{11}—CH{=}C\!<$; puisque c'est un isomère de I et qu'il contient aussi une fonction alcool secondaire (spectre infrarouge), la seule structure possible est en définitive :

$$C_6H_{11}—CH{=}CH—CHOH—CH_3 \quad \text{(II)}$$

Il reste à expliquer la formation de cette seconde fraction.

Le carbocation intermédiaire est le siège d'une délocalisation électronique, et sa charge positive est partagée entre deux sites :

$$[C_6H_{11}—\underset{1}{\overset{+}{C}H}—\underset{2}{CH}{=}\underset{3}{CH}—\underset{4}{CH_3} \leftrightarrow C_6H_{11}—CH{=}CH—\overset{+}{C}H—CH_3]$$

soit

$$C_6H_{11}—\overset{\delta+}{C}H{\cdots}CH{\cdots}\overset{\delta+}{C}H—CH_3$$

L'attaque nucléophile de l'eau peut donc avoir lieu soit sur le carbone 1 soit sur le carbone 3. Ces deux sites étant l'un et l'autre secondaires, les deux formes limites correspondent sensiblement à la même stabilité et la charge est répartie de façon sensiblement égale entre les carbones 1 et 3; c'est la raison pour laquelle la réaction donne des proportions égales des deux composés formés.

Pourquoi n'a-t-on pas rencontré cet écueil, d'obtenir deux produits au lieu d'un, lors de l'hydrolyse du chloro-2 pentène-3 ?

⇨ 5.56

5.58 **5.32**

L'exercice 5.2 e) vous préparait à répondre à une telle question. Si vous n'avez pas d'explication à proposer, il conviendrait de vous y reporter, puis de réfléchir à nouveau.

La formation de l'alcool tertiaire éthylénique n'appelle pas de justification particulière : c'est la réaction normale d'un organomagnésien sur une cétone.

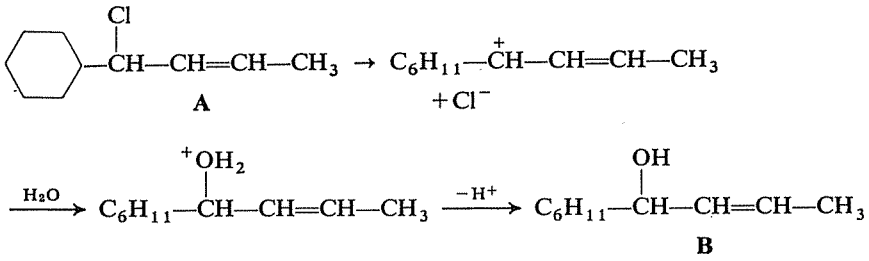
Celle de la cétone saturée résulte de l'attaque nucléophile du magnésien sur le second site déficitaire, créé par la délocalisation électronique (cf. 5.13) :

$$C_2H_5^- \overset{+}{Mg}Br + CH_3—CH{=}CH—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3—\overset{C_2H_5}{\overset{|}{CH}}—CH{=}\underset{\underset{O^-}{|}}{C}—CH_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3—\overset{C_2H_5}{\overset{|}{CH}}—CH{=}\underset{\underset{OH}{|}}{C}—CH_3$$

On obtient ainsi un énol qui (comme indiqué dans l'énoncé de la question) se réarrange en cétone saturée.

5.59
5.31a



Le chlore est activé en raison de la stabilité particulière du carbocation intermédiaire [cf. 5.9 b], qui justifie également que la réaction ait lieu selon le mécanisme « S_N1 », en deux étapes, avec formation effective de ce carbocation.

Il en est de même pour le Chloro-2 pentène-3

$$CH_3—CHCl—CH=CH—CH_3 \quad \textbf{(C)}$$

Retournez à 5.31 b)

5.60
5.31d

Cette question vous conduit à une généralisation de ce qui précède, dans le cas d'un autre système conjugué, plus long.

Le carbocation formé à partir de **E** serait lui aussi un hybride de résonance :

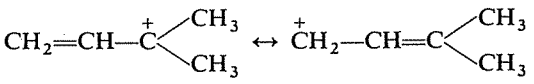
$$\overset{+}{C}H_2—CH=CH—CH=CH—CH_3 \leftrightarrow CH_2=CH—CH=CH—\overset{+}{C}H—CH_3$$

et l'hydrolyse de ce dérivé halogéné donnerait donc un mélange de deux alcools :

$$CH_2=CH—CH=CH—CHOH—CH_3 \text{ et } HOCH_2—CH=CH—CH=CH—CH_3$$

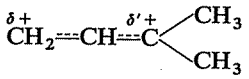
5.61
5.31c

Le carbocation mésomère provenant de l'ionisation de **D** serait représenté par les deux formes limites suivantes, en résonance :



Sa particularité, par rapport au cas précédent, est que sa charge se partage entre un carbone primaire et un carbone tertiaire; ce dernier l'« accepte » beaucoup mieux, par suite la première des deux formes limites ci-dessus

a beaucoup plus de « poids » que la seconde et, dans l'hybride, le carbone tertiaire porte la plus grande partie de la charge positive :



$\delta' > \delta$

Dans ces conditions, l'hydrolyse de **D** donnera un mélange d'alcool primaire et d'alcool tertiaire, dans lequel ce dernier sera largement prédominant, sa formation étant plus rapide.

Pour répondre à la dernière partie de la question, cherchez quelle est la structure du carbocation provenant du Chloro-3 diméthyl-1,1 propène.

Ce carbocation, compte tenu de la résonance dont il est le siège, est identiquement le même que celui qui résulte de l'ionisation du Chloro-3 diméthyl-3,3 propène. Comme un carbocation ne conserve pas la « mémoire de ses origines », l'hydrolyse de ces deux chlorures isomères conduirait exactement au même résultat.

Retournez à 5.31 d)

CHAPITRE 6

Alcools - Phénols - Ethers*

Vous êtes supposé(e) connaître

- *L'ensemble des sujets déjà couverts par les chapitres précédents.*

- *L'existence et le résultat des principales réactions des alcools, des phénols et des éthers :*

Alcools *Labilité de l'hydrogène fonctionnel; influence de la classe de l'alcool.*
Estérification par les acides carboxyliques.
Déshydratation (phase liquide, phase gazeuse).
Transformation en halogénures (hydracides, dérivés halogénés du phosphore, chlorure de thionyle).
Oxydation et déshydrogénation.

Phénols *Labilité de l'hydrogène fonctionnel.*
Estérification.
Réactions du noyau benzénique, en présence de l'hydroxyle.

Ethers *Coupure en milieu acide.*

- *Le mécanisme électronique et, éventuellement, les caractéristiques stéréochimiques ou les règles d'orientation des réactions suivantes :*

Déshydratation des alcools (cf. aussi chapitre 3)
Réaction des alcools avec les hydracides.
Coupure acide des esters.
Substitution électrophile sur le cycle benzénique (cf. aussi chapitre 4).

- *Les principales méthodes de préparation des alcools, phénols et esters :*

Alcools *Hydratation des doubles liaisons.*
Hydrolyse et saponification d'un dérivé halogéné.
Réduction d'un aldéhyde, d'une cétone ou d'un époxyde.
Réduction d'un ester.

(*) Ce chapitre couvre la matière des chapitres 14 et 15 du *Cours de Chimie organique.*

Hydrolyse ou saponification d'un ester.
Action d'un organomagnésien sur un aldéhyde, une cétone, un ester, un chlorure d'acide, un époxyde.

Phénols *Saponification d'un halogénure d'aryle.*
Saponification (fusion alcaline) d'un acide sulfonique.
Diazotation d'une amine aromatique.
Phénol ordinaire : oxydation du cumène.

Ethers *Déshydratation des alcools et des phénols.*
Réaction d'un alcoolate, ou d'un phénate, sur un dérivé halogéné.

- *Les regles de base de la nomenclature applicables à ces composés.*

Vous devez devenir capable de

- *Décrire à l'aide d'exemples judicieux les principaux aspects de la réactivité des alcools, des phénols et des éthers.*

- *Prévoir correctement le résultat des réactions mentionnées ci-dessus, appliquées à un terme simple quelconque de la série.*

- *Expliquer les différences de réactivité observées, les conditions de milieu nécessaires aux réactions (milieu acide ou basique, catalyse).*

- *Imaginer un schéma de synthèse, en plusieurs étapes, permettant de préparer un composé à partir de matières premières données.*

- *Entre plusieurs schémas de synthèse possibles, déterminer si l'un d'eux doit, en principe, être préféré aux autres (éviter une réaction secondaire, meilleur rendement, réaction plus rapide).*

- *Donner un nom aux termes simples des alcools et des éthers; désigner quelques phénols simples par leur nom d'usage.*

1re SÉRIE

6.1 Afin de ne pas perdre votre entraînement au maniement des formules, et de vérifier la disponibilité de vos connaissances sur certains points utiles pour la suite :

a) Etablissez les formules développées planes de tous les alcools saturés en C_5, aliphatiques et cycliques.

b) Indiquez lesquels de ces alcools sont chiraux, et précisez combien ils possèdent de stéréoisomères.

⇨ 6.9 (12)

6.2

Dans ce chapitre, ainsi que dans le suivant, vous rencontrerez des acides et des bases selon les définitions de Brönsted et de Lewis.

a) Formulez une définition simple et claire pour chacun de ces quatre types de réactifs.

b) Dans les réactions suivantes, reconnaissez les entités qui jouent le rôle d'acides et de bases selon chacune de ces définitions :

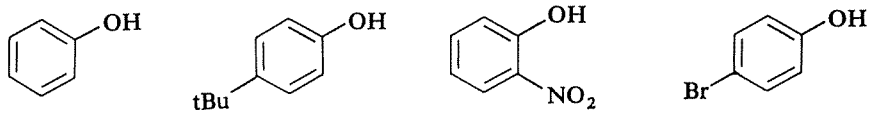
1) $NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2$
2) $CH_3OH + HBr \rightarrow CH_3—\overset{+}{O}H_2 + Br^-$
3) $R—NH_2 + H_2O \rightarrow R—\overset{+}{N}H_3 + OH^-$
4) $FeCl_3 + CH_3Cl \rightarrow FeCl_4^- + CH_3^+$
5) $(CH_3)_2C{=}CH_2 + HF \rightarrow (CH_3)_3C^+ + F^-$
6) $CH_3ONa + H_2O \rightarrow CH_3OH + Na^+OH^-$
7) $CH_3—CH_2OH + BF_3 \rightarrow CH_3—CH_2—\overset{+}{O}(H)—\bar{B}F_3$

⇨ 6.11

6.3

a) Classez les quatre alcools saturés en $C_4(C_4H_{10}O)$ par acidité décroissante.

b) Faites ensuite de même pour les quatre phénols suivants :



A **B** **C** **D**

c) Classez par basicité décroissante d'une part les alcoolates des alcools visés en a), d'autre part les phénates des phénols **A** à **D**.

d) Indiquez par quelles réactions on peut obtenir les informations permettant de classer selon leur basicité les ions RO^-, OH^-, R^-, NH_2^-.

⇨ 6.10

6.4

Si les réactions suivantes sont possibles, identifiez les composés représentés, dans leur second membre, par les lettres **A**, **B**, **C**, etc.

a) Cyclohexanol $\xrightarrow{K_2Cr_2O_7}$ **A**
b) Alcool isopropylique + Na → **B** + **C**
c) Méthyl-2 propanol-1 + NH_2Na → **D** + **E**
d) Alcool méthylique + $CH_3—CH{=}CH—COOH$ ⇄ **F** + **G**

e) Cyclopentanol $\xrightarrow[300°]{[Al_2O_3]}$ **H** + **I**

f) Alcool amylique tertiaire + HI $\rightleftarrows$ **J** + **K**

g) Méthyl-2 cyclohexanol $\xrightarrow[\Delta]{[H_2SO_4]}$ **L** + **M**

h) Propanol-2 $\xrightarrow[300°]{[Cu]}$ **N** + **O**

i) Méthanol + PBr_3 → **P** + **Q**

j) Tertiobutylate de potassium + bromure d'éthyle → **R** + **S**

k) Oxyde d'éthyle + HBr → **T** + **U**

l) Oxyde d'éthylène + HBr → **V**

m) Alcool benzylique + PCl_5 → **W** + **X** + **Y**

n) Phényl-2 éthanol + $SOCl_2$ → **Z** + **AA** + **AB**

o) $H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}O + H_2 \xrightarrow{[Ni]}$ **AC**

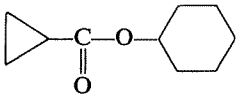
p) $Ph{-}CO_2{-}CH(CH_3)CH_2CH_3 + KOH$ → **AD** + **AE**

q) Cyclopentanol + $H_2 \xrightarrow{[Ni]}$ **AF**

r) Epoxy-1,2 propane + $H_2O \xrightarrow{[H^+]}$ **AG**

s) $HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CO{-}CH_3 + H_2 \xrightarrow{[Pd]}$ **AH**

t) $HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CO{-}CH_3 + H_2 \xrightarrow{[Ni]}$ **AI**

u) 

$+ H_2O \rightleftarrows$ **AJ** + **AK**

v) Isobutène + $H_2O \xrightarrow{[H_2SO_4]}$ **AL**

w) $HOCH_2{-}CH_2OH + HOOC{-}$  $-COOH$ → **AM** + **AN**

x) $HOCH_2{-}CHOH{-}CH_2OH + HNO_3$ → **AO** + **AP**

y) $C_2H_5{-}O{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}O{-}C_2H_5 + H_2 \xrightarrow{[catal.]}$ **AQ** + **AR**

z) Méthylate de sodium + Chlorobenzène → **AS** + **AT**

⇨ 6.13

6.5

Procédez de même qu'en 6.4 pour les réactions suivantes :

a) Cl—  —CH_3 + NaOH dil. → **A** + **B**

b)  —CH_2Cl + NaOH dil. → **C** + **D**

c) Cl—  —OH + HCl → **E** + **F**

d) Trinitro-2,4,6 phénol + NaOH dil. → **G** + **H**

e) $H_2C{=}CH{-}C_6H_4{-}CO{-}CH_3 + H_2 \xrightarrow[\text{p. atm.}]{[Ni]}$ **I**

f) $H_2C{=}CH{-}C_6H_4{-}CO{-}CH_3 + H_2 \xrightarrow[\text{100 atm.}]{[Ni]}$ **J**

g) Ortho-crésol + $C_6H_5{-}COCl \rightarrow$ **K** + **L**

h) Phénol + HNO_3 (excès) $\rightarrow$ **M** + **N**

i) Parachlorotertiobutylbenzène + NaOH $\xrightarrow{300°}$ **O** + **P**

j) Méta-crésol $\xrightarrow[400°]{[ThO_2]}$ **Q** + **R**

k) $C_6H_4(SO_3H){-}CH{=}CH{-}CH{=}CH$ + NaOH $\xrightarrow{350°}$ **S** + **T**

l) $HO{-}C_6H_4{-}NH_2$ (para) $\xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ NaNO_2}$ **U**

m) Orthonitrophénate de sodium + bromure de benzyle $\rightarrow$ **V** + **W**

⇨ 6.14

6.6

Pour chacune des réactions ci-après, *écrivez* un mécanisme complet, faisant apparaître, le cas échéant, les étapes successives et la formation des intermédiaires :

a) Saponification du bromo-4 pentène-2 par la potasse aqueuse.
b) Hydrolyse en milieu neutre du bromo-4 pentène-2.
c) Saponification du bromure de *n*-butyle par la soude aqueuse diluée.
d) Estérification du méthyl-2 pentanol-2 par l'acide chlorhydrique.
e) Déshydratation, en phase liquide, de l'alcool phényléthylique.
f) Coupure par l'acide bromhydrique de l'oxyde d'isopropyle.

⇨ 6.15 (18)

6.7

Vous avez présent à l'esprit le mécanisme de la réaction entre un alcool et un hydracide, puisque c'est l'objet d'une question de l'exercice précédent.

Vous devez donc pouvoir classer selon leur réactivité vis-à-vis de HBr (vitesse et facilité de réaction) les alcools de chacune des séries suivantes :

a) $CH_3{-}C(OH)(CH_3){-}CH_2{-}CH_3$, $CH_3{-}CH(CH_3){-}CHOH{-}CH_3$,
$CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH_2OH$

b) $C_6H_5{-}CH_2OH$, $C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2OH$, $C_6H_5{-}CHOH{-}CH_3$

c) $C_6H_5—CH_2OH$, $C_6H_4\langle^{CH_2OH}_{NO_2}$ (méta), $C_6H_4\langle^{CH_2OH}_{NH_2}$ (para)

⇨ 6.17 (16)

6.8 La plupart des réactions suivantes (pas toutes cependant) sont erronées; le plus souvent elles conduisent à un résultat différent de celui qui est indiqué, parfois elles sont impossibles, en ce sens qu'aucune réaction ne peut avoir lieu entre les composés mis en présence.

Etes-vous en mesure de rectifier ces erreurs?

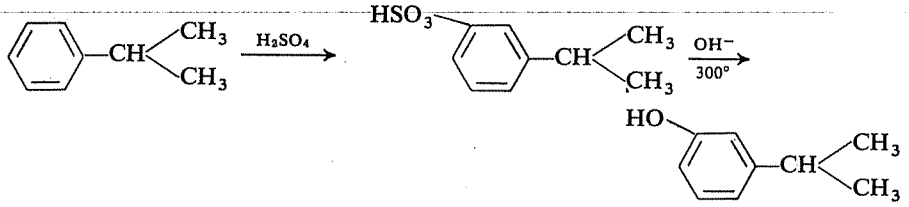
a) $CH_3—CH_2—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—O—CH_3 + CH_3—MgBr$ (puis H_2O) $\rightarrow CH_3—CH_2—\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}—OCH_3$

b) $C_6H_5—O—CH_3 + 2\,HBr \rightarrow C_6H_5Br + CH_3Br + H_2O$

c) $CH_3—CH_2—O—CH{=}CH_2 + HBr \rightarrow CH_3—CH_2Br + CH_3—CH{=}O$

d) $CH_3—\underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{CH—CH_2} + CH_3—MgBr$ (puis H_2O) $\rightarrow CH_3—CH_2—CHOH—CH_3$

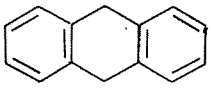
e) $CH_3ONa + tBuBr \rightarrow CH_3—O—tBu + NaBr$

f) 

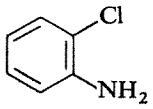
g) O_2N  $—OH + HCl \rightleftarrows O_2N—$  $—Cl + H_2O$

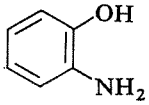
h) $CH_3—C{\equiv}C—Na + Cl—CH_2—CH_2Br \rightarrow CH_3—C{\equiv}C—CH_2—CH_2Br + NaCl$

i) $C_6H_5—CH{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{[H^+]} C_6H_5—CH_2—CH_2OH$

j) $2\,C_6H_5CH_2Cl \xrightarrow{[AlCl_3]}$  $+ 2\,HCl$

k) $CH_3—\underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{CH—CH_2} + HBr \rightarrow CH_3—CHOH—CH_2Br$

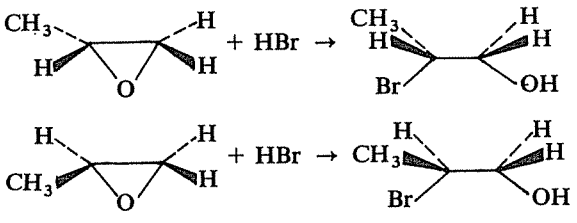
l) 

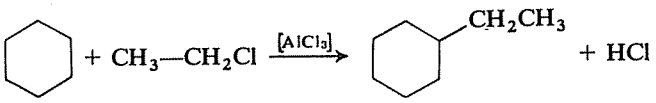
$+$ KOH aqueuse $\rightarrow$ 

$+ KCl$

m) $CH_3ONa + CH_3—CH_2—CH_3 \rightarrow CH_3OH + CH_3—CH_2—CH_2Na$

n) $CH_3—CH_2—CH_2OH + CH_3—COCl \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2Cl + CH_3—COOH$

o) 

p) 

⇨ 6.19

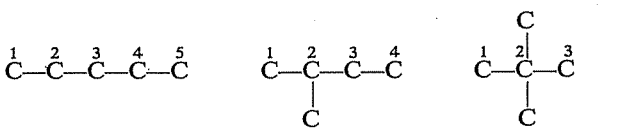
RÉPONSES

Il existe huit alcools aliphatiques et 14 alcools cycliques en C_5; au total, dans cet ensemble, huit sont chiraux (ou peuvent l'être dans certaines configurations). 6.9 6.1

Si vous n'avez pas trouvé ces nombres, essayez de revoir la question avant de poursuivre votre lecture. Rappel : chiralité = absence de plan de symétrie dans une molécule, ou encore non superposabilité de la molécule et de son image dans un miroir.

Alcools aliphatiques

Il y a trois squelettes carbonés possibles, schématiquement représentés par :



n-Pentane — **A**

Méthyl-2 butane (isopentane) — **B**

Diméthyl-2,2 propane (néopentane) — **C**

et d'où peuvent dériver huit alcools saturés :

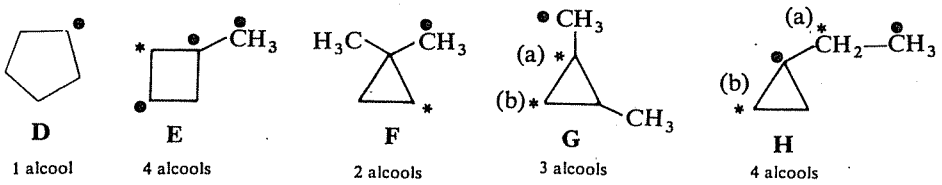
à partir de **A**	à partir de **B**	à partir de **C**
1. Pentanol-1	4. Méthyl-2 butanol-1	8. Diméthyl-2,2 propanol-1
2. Pentanol-2*	5. Méthyl-2 butanol-2	
3. Pentanol-3	6. Méthyl-3 butanol-2*	
	7. Méthyl-3 butanol-1	

Pour les alcools 6 et 7, l'application des règles de nomenclature conduit à numéroter la chaîne du méthyl-2 butane en sens inverse de celui qui est indiqué sur le schéma B.

Les astérisques désignent les termes chiraux; ils possèdent un carbone asymétrique (vérifiez-le en écrivant effectivement leur formule complète) et il en existe donc deux énantiomères.

Alcools cycliques

Il existe (cf. 3.19) cinq hydrocarbures cycliques en C_5, représentés ci-dessous et désignés par les lettres **D**, **E**, **F**, **G**, **H**. Dans chaque cas, les diverses positions possibles pour une fonction alcool sont indiquées par des points, ou par des astérisques lorsque l'alcool correspondant est chiral :



L'isomère chiral de structure **E** possède quatre stéréoisomères (deux carbones asymétriques, donc deux couples d'énantiomères, diastéréoisomères l'un de l'autre).

L'isomère chiral de structure **F** possède seulement deux énantiomères (un seul carbone asymétrique).

Parmi les deux isomères chiraux de structure **G**, (a) possède deux carbones asymétriques différents, et présente normalement les quatre stéréoisomères correspondant à cette situation (tous chiraux et actifs); (b) présente un cas intéressant sur lequel il vous est proposé un peu plus loin de réfléchir.

Enfin, parmi les deux isomères chiraux de structure **H**, (a) ne possède qu'un seul carbone asymétrique et, de ce fait, présente seulement deux énantiomères; (b) possède deux carbones asymétriques différents et les quatre stéréoisomères normaux en ce cas, tous chiraux et actifs.

Pour aller un peu plus au fond des choses, et à titre d'exemple, représentez en perspective les stéréoisomères des termes chiraux issus des structures **F** et **G**.

⇨ 6.12

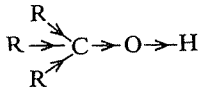
6.10
6.3

a) Les quatre alcools isomères en $C_4H_{10}O$ sont

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2OH$	Butanol-1	**E**
$CH_3—CH_2—CHOH—CH_3$	Butanol-2	**F**
$CH_3—CH(CH_3)—CH_2OH$	Méthyl-2 propanol-1	**G**
$CH_3—C(OH)(CH_3)—CH_3$	Méthyl-2 propanol-2	**H**

Deux sont primaires, un est secondaire et le dernier est tertiaire. Vous devez savoir que l'acidité (labilité de l'H fonctionnel) décroît en passant des alcools primaires aux secondaires, puis aux tertiaires. L'explication classique fait intervenir l'effet inductif-répulsif des radicaux alkyles, qui contrarie la polarisation de la liaison O—H et « déstabilise » l'anion alcoolate RO^-

d'autant plus fortement que ces radicaux sont plus nombreux autour du carbone fonctionnel :



(Il est probable qu'il intervient également un facteur de solvatation plus ou moins facile de l'ion alcoolate.)

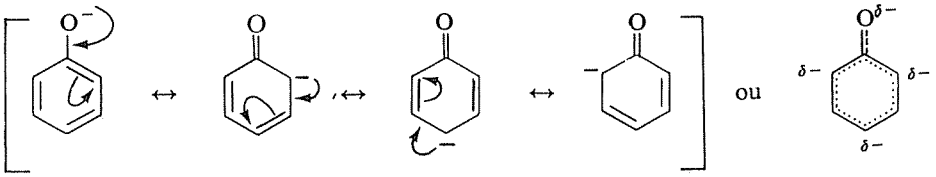
La seule hésitation possible concerne donc le classement relatif de **E** et **G**, tous deux primaires et qui, du reste, doivent avoir des acidités voisines. A défaut d'une différence de substitution directement sur le carbone fonctionnel, on peut considérer la situation qui existe sur le carbone suivant de la chaîne (carbone « en α »); l'alcool **E**, moins substitué sur le carbone 2, doit être légèrement plus acide que **G** et ceci revient en définitive à dire que l'effet inductif-répulsif d'un radical secondaire (isopropyle) est plus fort que celui d'un radical primaire (*n*-propyle), ce qui est un fait reconnu (**E** : Pr—CH_2OH; **G** : iPr—CH_2OH).

Donc le classement des quatre alcools est :

$$\mathbf{E} > \mathbf{G} > \mathbf{F} > \mathbf{H}$$

(> = « plus acide que »).

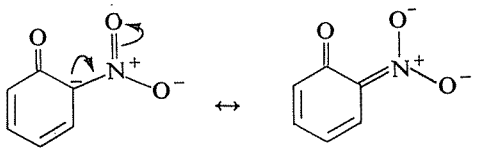
b) Il faut comparer la stabilité des anions phénates, et il convient d'avoir présent à l'esprit que leur charge négative est délocalisée sur quatre atomes :



Examinant maintenant le rôle stabilisant ou déstabilisant que peuvent avoir des substituants, on peut voir que :

— La présence d'un radical tertiobutyle, fortement inductif-répulsif, sur l'un des carbones portant partiellement la charge négative ne peut être que défavorable.

— Un groupe —NO_2 en ortho peut participer à une délocalisation supplémentaire et donc stabiliser de façon importante le phénate :



— Un atome de brome en para ne peut exercer ici son effet mésomère

donneur, mais, par son effet inductif-attractif, atténue la charge $\delta-$ du carbone qui le porte et exerce donc un effet favorable.

Le classement par acidité décroissante est donc :

$$\mathbf{C > D > A > B}$$

c) Un alcool et son alcoolate (ou un phénol et son phénate) constituent un couple acide-base selon Brönsted :

$$\underset{\text{acide}}{ROH} \rightleftarrows \underset{\text{base}}{RO^-} + H^+$$

et dans un tel couple la force de l'acide et celle de la base sont inversement proportionnelles ($K_A K_B$ = constante). La réponse est donc immédiate : les alcoolates (ou les phénates) se classent pour leur basicité dans l'ordre inverse du classement des alcools (ou des phénols) pour leur acidité (cf. également 2.37).

d) Pour comparer la force de deux bases, il faut les mettre en présence et observer le résultat de la réaction (de l' « affrontement »).

R^- : une source de carbanions est constituée par les organomagnésiens, et vous connaissez le résultat :

$$ROH + R'MgX \rightarrow R'H + ROMgX$$

Le transfert de proton (total) se fait de ROH vers R^-, qui est donc une base plus forte que RO^-. Cette conclusion aurait pu, du reste, être avancée à priori, par la comparaison de la force des acides conjugués correspondants, RH et ROH; il est bien évident que l'hydrocarbure RH est beaucoup moins acide que l'alcool ROH.

OH^- : La réaction test est celle de la soude (ou de la potasse) sur un alcool. C'est une réaction réversible, très à l'avantage de l'alcool (les alcoolates sont hydrolysés de façon presque totale) :

$$ROH + OH^- \rightleftarrows RO^- + H_2O$$

OH^- est donc une base plus faible que RO^-.

NH_2^- : L'amidure de sodium $NaNH_2$ est capable de provoquer, dans une réaction encore réversible, la formation d'un alcoolate en quantité notable : $ROH + NH_2^- \rightleftarrows RO^- + NH_3$

Le classement général des quatre bases est donc :

$$R^- > NH_2^- > RO^- > OH^-$$

(> = « plus basique que »).

Remarque : On peut encore corroborer le classement relatif de R^- et NH_2^- par le comportement d'un organomagnésien vis-à-vis de l'ammoniac :

$$RMgX + NH_3 \rightarrow RH + NH_2MgX$$

a) Définitions : **6.11 6.2**

Brönsted :

— acide : donneur de proton (H^+)
— base : accepteur de proton
— réaction acido-basique : échange de proton (création d'un nouvel acide et d'une nouvelle base).

Lewis :

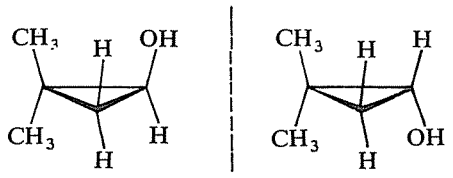
— acide : porteur d'une orbitale vacante
— base : porteur d'un doublet libre (ou π)
— réaction acido-basique : réaction donneur-accepteur (sous-entendu « de doublet électronique »).

b) Réactions :

1) se réduit à $H^- + H^+ \rightarrow H_2$
acide : H_2O; base : H^- (Brönsted).
2) acide : HBr; base : $CH_3\ddot{\underset{..}{O}}H$ (Brönsted).
3) acide : H_2O; base : $R—\ddot{\underset{..}{N}}H_2$ (Brönsted).
4) acide : $FeCl_3$ base : Cl^- (Lewis).
5) acide : HF; base : isobutène (Brönsted).
acide : H^+; base : isobutène (Lewis).
6) acide : H_2O; base : CH_3O^- (Brönsted).
7) acide : BF_3; base : alcool (Lewis).

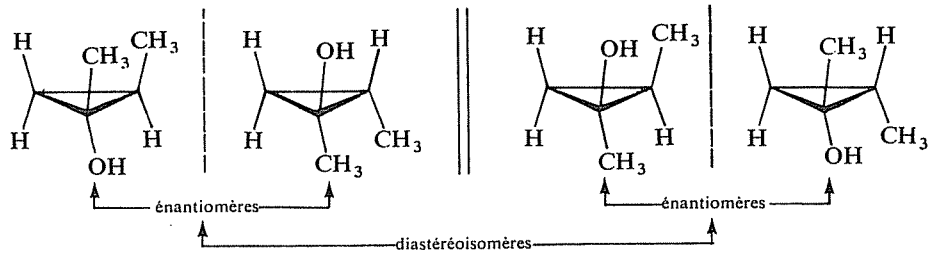
6.12 6.9 6.1

F :

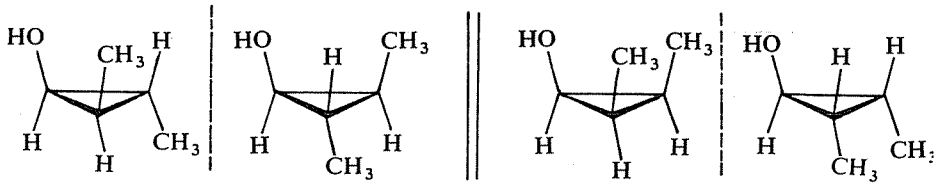


(énantiomères)

G(a) :



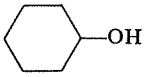
G(b) :



énantiomères (actifs) 2 formes méso distinctes (inactives)

6.13
6.4

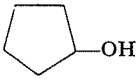
Nomenclature

Cyclohexanol 

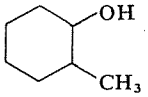
Alcool isopropylique : $CH_3—CHOH—CH_3$

Méthyl-2 propanol-1 : $CH_3-CH(CH_3)-CH_2OH$

Alcool méthylique : CH_3OH

Cyclopentanol : 

Alcool amylique tertiaire : $(CH_3)_2C(OH)—CH_2CH_3$

Méthyl-2 cyclohexanol : 

Propanol-2 : $CH_3—CHOH—CH_3$

Méthanol : CH_3OH

Tertiobutylate de potassium : $(CH_3)_3COK$

Oxyde d'éthyle : $CH_3CH_2—O—CH_2CH_3$

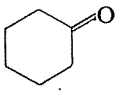
Oxyde d'éthylène : $H_2C—CH_2$ (O)

Alcool benzylique : $C_6H_5—CH_2OH$

Phényl-2 éthanol : $C_6H_5—CH_2—CH_2OH$

Epoxy-1,2 propane : $CH_3—CH—CH_2$ (O)

Méthylate de sodium : CH_3ONa

a) **A** :  (cyclohexanone)

b) **B** : $CH_3—CH(ONa)—CH_3$ (isopropylate de sodium); **C** : 1/2 H_2

c) **D** : $(CH_3)_2CH—CH_2ONa$ (isobutylate de sodium); **E** : NH_3

d) **F** : $CH_3—CH=CH—CO_2—CH_3$; **G** : H_2O

e) **H** :  (Cyclopentène); **I** : H_2O

f) **J** : $(CH_3)_2CI—CH_2—CH_3$ (méthyl-2 iodo-2 butane); **K** : H_2O

g) **L** :  CH_3 (méthyl-1 cyclohexène); **M** : H_2O

h) **N** : $CH_3—CO—CH_3$ (acétone); **O** : H_2

i) **P** : CH_3Br (bromure de méthyle); **Q** : H_3PO_3

j) **R** : $(CH_3)_3C—O—CH_2CH_3$ (Ethoxy-2 méthyl-2 propane); **S** : KBr

k) **T** : $CH_3—CH_2Br$ (2 molécules); **U** : H_2O

l) **V** : $BrCH_2—CH_2OH$

m) **W** : $C_6H_5—CH_2Cl$ (chlorure de benzyle); **X** : $POCl_3$; **Y** : HCl

n) **Z** : $C_6H_5—CH_2—CH_2Cl$ (Chloro-1 phényl-2 éthane);
AA : SO_2; **AB** : HCl

o) **AC** : $H_3C—CH_2—CH_2—CH_2OH$ (butanol-1).

p) **AD** : $Ph—CO_2K$ (benzoate de potassium);
AE : $CH_3—CHOH—CH_2—CH_3$

q) pas de réaction

r) **AG** : $CH_3—CHOH—CH_2OH$ (propanediol-1, 2)

s) **AH** : $H_2C=CH—CH_2—CO—CH_3$

t) **AI** : $H_3C—CH_2—CH_2—CHOH—CH_3$ (pentanol-2)

u) **AJ** :  —COOH; **AK** : Cyclohexanol.

v) **AL** : alcool butylique tertiaire.

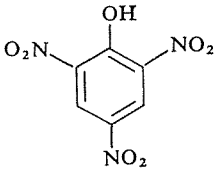
w) **AM** : $HO—CH_2—CH_2—O—CO—C_6H_4—CO—O—CH_2—CH_2—O—CO—C_6H_4—CO—O—CH_2—CH_2—O—$... (polyester);
AN : $n\,H_2O$

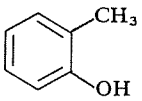
x) **AO** : $CH_2(ONO_2)—CH(ONO_2)—CH_2—ONO_2$ (trinitrate de glycérol);
AP : $3\,H_2O$

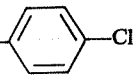
y) **AQ** : $HOCH_2—CH_2—CH_2OH$; **AR** : $2\,CH_3CH_2OH$

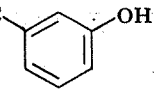
z) pas de réaction (faible réactivité du chlore sur le noyau benzénique).

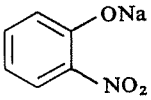
Nomenclature **6.14** **6.5**

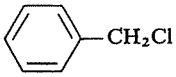
Trinitro-2,4,6 phénol : 

Ortho-crésol : 

Parachlorotertiobutylbenzène : $(CH_3)_3C$—  —Cl

Méta-crésol : H_3C—  —OH

Orthonitrophénate de sodium : 

Bromure de benzyle : 

a) Pas de réaction (cf.6.13, z)

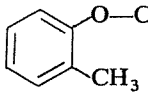
b) **C** : C_6H_5—CH_2OH; **D** : NaCl

c) Pas de réaction.

d) **G** : Trinitro-2,4,6 phénate de sodium (picrate de sodium); **H** : H_2O

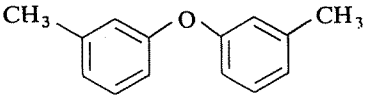
e) **I** : H_3C—CH_2—  —CHOH—CH_3;

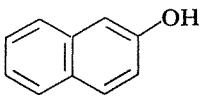
f) **J** : H_3C—CH_2—  —CHOH—CH_3

g) **K** :  —O—CO—C_6H_5; **L** : HCl

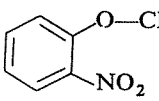
h) **M** : Trinitro-2,4,6 phénol (acide picrique); **N** : 3 H_2O

i) **O** : C_6H_4  (para) (paratertiobutylphénol); **P** : NaCl

j) **Q** :  (oxyde de métacrésyle); **R** : H_2O

k) **S** :  (β-naphtol); **T** : Na_2SO_3

l) **U** : C_6H_4  (para) (hydroquinone).

m) **V** :  —O—CH_2—C_6H_5; **W** : NaBr

6.15
6.6

a) Bilan de la réaction :

$$CH_3—CH=CH—CHBr—CH_3 + OH^- \rightarrow CH_3—CH=CH—CHOH—CH_3 + Br^-$$

Il s'agit d'une substitution nucléophile sur un halogénure allylique et, compte tenu de la stabilisation par résonance du carbocation correspondant, le mécanisme S_N1 est le plus vraisemblable :

$$CH_3—CH=CH—CHBr—CH_3 \rightarrow CH_3—CH=CH—\overset{+}{C}H—CH_3 + Br^- \quad \text{(lent)}$$

$$CH_3—CH=CH—\overset{+}{C}H—CH_3 + OH^- \rightarrow CH_3—CH=CH—CHOH—CH_3 \text{ (rapide)}$$

b) Bilan de la réaction :

$$CH_3—CH=CH—CHBr—CH_3 + H_2O \rightleftarrows CH_3—CH=CH—CHOH—CH_3 + HBr$$

C'est encore une substitution nucléophile, et le substrat doit avoir le même comportement que dans la réaction précédente, pour la même raison. Il serait par contre incorrect de faire à nouveau intervenir ici les ions OH^-, sous le prétexte que l'eau est dissociée. La concentration en ions OH^- de l'eau pure est extrêmement faible (10^{-7} par litre, à pH 7) et si la réaction ne se faisait que par l'intermédiaire de ces ions elle ne pourrait être qu'extrêmement lente. L'eau est par elle-même un nucléophile, et joue ici le rôle d'un réactif, non d'un solvant :

$$CH_3—CH=CH—\overset{+}{C}H—CH_3 + H_2\ddot{O} \rightarrow$$

$$CH_3—CH=CH—\underset{\underset{H \quad H}{|\,O^+\,}}{CH}—CH_3 \rightarrow CH_3—CH=CH—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—CH_3 + H^+$$

c) Bilan de la réaction :

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2Br + OH^- \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2—CH_2OH + Br^-$$

Troisième substitution nucléophile, mais le carbocation serait ici primaire et sa formation est donc très improbable; le mécanisme S_N2 est plus vraisemblable :

$$OH^- + \underset{\underset{Pr}{|}}{\overset{\delta+}{C}H_2}—\overset{\delta-}{Br} \rightarrow [HO\cdots\underset{\underset{Pr}{|}}{CH_2}\cdots Br]^- \rightarrow Pr—CH_2OH + Br^-$$

d) Bilan de la réaction :

$$(CH_3)_2\underset{\underset{OH}{|}}{C}—CH_2—CH_2—CH_3 + HCl \rightleftarrows (CH_3)_2\underset{\underset{Cl}{|}}{C}—CH_2—CH_2—CH_3 + H_2O$$

Dans cette quatrième substitution nucléophile, le « groupe partant » est —OH, qui ne peut jouer ce rôle qu'après protonation (pourquoi ? cf. 6.18).

Cette réaction s'effectue le plus souvent en deux étapes, avec formation effective du carbocation, surtout si celui-ci est tertiaire comme dans le cas présent. C'est donc, en définitive, une réaction S_N1, à partir de la forme protonée de l'alcool.

$$R—OH + H^+ \rightarrow R—\overset{+}{O}H_2 \rightarrow R^+ + H_2O \xrightarrow{Cl^-} RCl \qquad \left(R = —\underset{\underset{Pr}{|}}{\overset{\overset{Me}{|}}{C}}—Me\right)$$

e) Bilan de la réaction :

$$Ph—CH_2—CH_2OH \xrightarrow{[H_2SO_4]} Ph—CH{=}CH_2 + H_2O$$

et/ou

$$2\,Ph—CH_2—CH_2OH \xrightarrow{[H_2SO_4]} Ph—CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2—Ph + H_2O$$

S'agissant d'une réaction d'un alcool en milieu acide, la première phase ne peut être que la protonation de l'oxygène et la formation du carbocation. Celui-ci peut ensuite subir deux sorts :

— se stabiliser par perte d'un proton, avec formation d'une double liaison; ceci se produit d'autant plus vite que la température est plus élevée.

— rencontrer une molécule de l'alcool et se comporter comme un réactif nucléophile vis-à-vis des doublets libres de son oxygène; le cation « oxonium » ainsi formé conduit à un éther par perte de H^+. Ce processus nécessite que le carbocation ait une durée de vie suffisante et il est donc favorisé par une température peu élevée.

$$R—OH \xrightarrow{H^+} R—\overset{+}{O}H_2 \rightarrow R^+ + H_2O$$

$$R^+ \xrightarrow{\Delta} Ph—CH{=}CH_2 + H^+$$

$$R^+ \xrightarrow{R—OH} R—\underset{\underset{H}{|}}{\overset{+}{O}}—R \rightarrow R—O—R + H^+$$

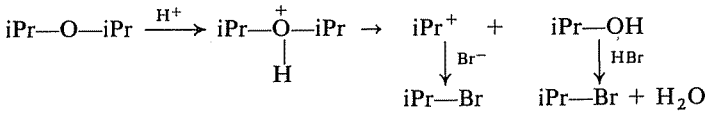
$(R = Ph—CH_2—CH_2)$

f) Bilan de la réaction :

$$CH_3—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—O—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CH_3 + 2\,HBr \rightarrow 2\,CH_3—CHBr—CH_3 + H_2O$$

Entre un éther et un acide, une seule éventualité est possible, la même qu'avec un alcool : protonation de l'oxygène. Les mêmes causes produisant

les mêmes effets, cette protonation est suivie de la rupture d'une des deux liaisons C—O (il peut y avoir un problème d'orientation; cf. 6.8, b et c); il se forme un carbocation qui réagit normalement avec l'anion de l'acide, et un alcool qui peut se transformer en dérivé halogéné en réagissant pour son propre compte avec une autre molécule de l'acide :



La déshydratation des alcools s'effectue également par l'intermédiaire du carbocation correspondant (cf. 6.15 e). Les critères de réactivité sont donc les mêmes que pour les autres réactions *comportant le même intermédiaire*, et en particulier l'estérification par les hydracides; il est bien connu, par exemple, que les alcools tertiaires se déshydratent beaucoup plus facilement que les autres. **6.16** **6.17** **6.7**

Bien entendu, il faut penser que, si une substitution est toujours possible, la création d'une double liaison ne l'est pas toujours. Tel est le cas, par exemple, de l'alcool benzylique $C_6H_5—CH_2OH$ qui ne pourrait donc plus figurer dans un classement de réactivité vis-à-vis de la réaction de déshydratation. Cette limitation a déjà été évoquée à propos des dérivés halogénés (cf. 5.8).

Puisque la réaction comporte intermédiairement la formation d'un carbocation (après protonation de l'hydroxyle), sa facilité dépend de la stabilité de ce carbocation. La question posée se ramène donc à la comparaison de la stabilité des carbocations issus des divers alcools. **6.17** **6.7**

a) C'est la séquence classique

Tertiaire > Secondaire > Primaire

(> signifiant « plus réactif que » pour les alcools, et « plus stable que » pour les carbocations).

b) Les trois carbocations à considérer sont :

$$C_6H_5—\overset{+}{C}H_2,\quad C_6H_5—CH_2—\overset{+}{C}H_2,\quad C_6H_5—\overset{+}{C}H—CH_3$$

Les deux premiers sont primaires, mais le premier est stabilisé par résonance avec le cycle benzénique.

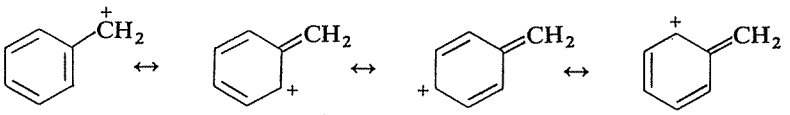
D'autre part, le premier et le troisième sont tous deux stabilisés par résonance, mais le troisième est secondaire donc plus stable « au départ ».

Le classement demandé est donc :

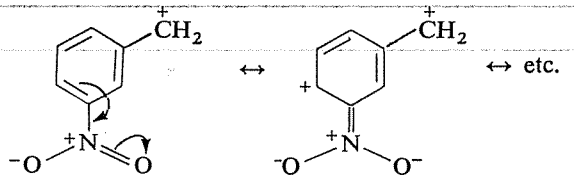
$$Ph—CHOH—CH_3 > Ph—CH_2OH > Ph—CH_2—CH_2OH$$

c) L'objet de la question est, en définitive, de comparer l'influence de substituants divers sur la stabilité de carbocations benzyliques; il convient, pour ce faire, d'examiner la nature de leur participation éventuelle à la délocalisation des électrons dans le système conjugué.

Le carbocation non substitué est un hybride des formes limites suivantes:



Le groupe $—NO_2$ est mésomère-accepteur et il ne peut donc qu'avoir une influence défavorable sur la stabilité d'une structure déjà déficitaire. Cet effet défavorable est d'autant plus marqué dans le cas présent que, placé comme il l'est, le groupe $—NO_2$ tendrait pour sa part à créer un déficit sur les carbones qui sont déjà rendus déficitaires par la délocalisation de la charge du groupe $—\overset{+}{C}H_2$:



Par contre, le groupe $—NH_2$ est mésomère-donneur et il est dans une position favorable pour être effectivement conjugué avec le groupe $—CH_2^+$ et contribuer à la délocalisation de la charge positive sur un ensemble plus important de centres :

La réactivité des trois alcools décroît donc dans l'ordre :

$$p\text{-}H_2N—C_6H_4—CH_2OH > C_6H_5—CH_2OH > m\text{-}NO_2—C_6H_4—CH_2OH$$

Remarque : Vous pourrez faire un rapprochement intéressant entre cette discussion et celle de la réactivité des dérivés halogénés comparés dans l'exercice 5.3h.

Nous venons de comparer la réactivité de divers alcools dans une réaction donnée. Afin de déterminer le degré de généralité des résultats obtenus, demandez-vous par exemple si les classements ainsi établis seraient les mêmes pour la *déshydratation* de ces alcools.

⇨ 6.16

On peut invoquer deux raisons : **6.18** **6.15** **6.6**

— Polarisation plus accentuée de la liaison C—O après création d'un déficit (charge +) sur l'oxygène.

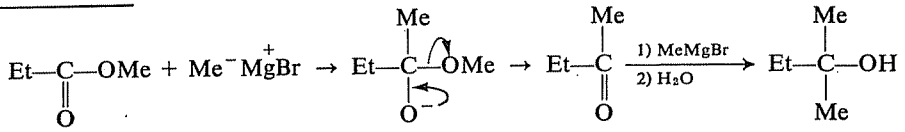
— Plus grande facilité pour séparer d'un carbocation une molécule neutre (H_2O) au lieu d'un anion (OH^-).

---

a) La réaction indiquée consisterait en l'action simple et habituelle d'un organomagnésien sur une double liaison C=O, comme sur une cétone par exemple. L'organomagnésien est ici opposé à un ester, dont le comportement est différent : l'addition normale est suivie d'une élimination puis d'une seconde addition. **6.19** **6.8**

STOP

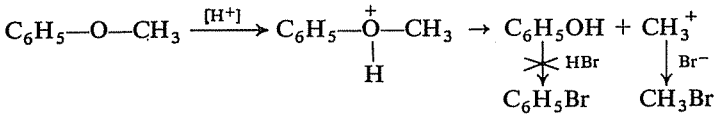
Réécrivez complètement la réaction.



STOP

b) Cette réaction donne en réalité CH_3Br et C_6H_5OH. Pouvez-vous l'expliquer ?

La protonation de l'éther, puis sa coupure, ne peut donner que CH_3^+ et C_6H_5OH, et non l'inverse CH_3OH et $C_6H_5^+$ (faible réactivité de la liaison C—O lorsque le carbone appartient à un cycle benzénique, plus grande stabilité de CH_3^+ que de $C_6H_5^+$). Le phénol ainsi formé ne réagit pas avec les hydracides :

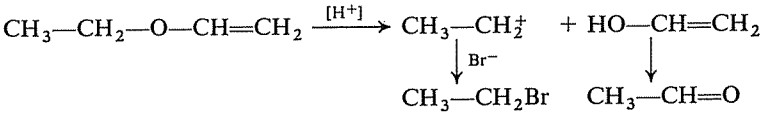


STOP

c) Cette réaction est parfaitement correcte. Si vous en êtes surpris(e), nanti(e) de cette certitude, cherchez à nouveau à justifier son résultat.

L'éther, après sa protonation, ne peut que se couper en $CH_3CH_2^+$ et $HOCH{=}CH_2$, car l'autre éventualité (CH_3CH_2OH et $CH_2{=}CH^+$) est rendue très improbable par la faible réactivité de la liaison entre l'oxygène et le carbone éthylénique (analogie avec la liaison oxygène-cycle benzénique et avec la liaison chlore-carbone éthylénique, cf. 5.9 d).

On obtient donc un énol, le même que dans l'hydratation de l'acétylène, qui se réarrange en acétaldéhyde :



d) Réaction exacte. Elle comporte deux aspects : la *nature* de la réaction d'un organomagnésien sur un époxyde et l'*orientation* de l'attaque nucléophile vers le groupe —CH— ou vers le groupe —CH_2; ce dernier a deux raisons d'être attaqué préférentiellement : il est stériquement moins encombré et il est plus déficitaire que le groupe —CH— (cf. discussion d'un cas analogue, 5.10 f).

e) Réaction incorrecte. Un exercice précédent vous préparait à juger correctement la situation (cf. 5.30). Si vous ne voyez pas de quoi il s'agit, revoyez cet exercice avant de poursuivre.

L'attaque d'un réactif à la fois nucléophile et basique (en l'occurrence, CH_3O^-) sur un dérivé halogéné tertiaire conduit à peu près exclusivement à un alcène par élimination, et la substitution n'est pratiquement pas observée

$$CH_3O^- + H{-}CH_2{-}C(CH_3)_2{-}Br \rightarrow CH_3OH + CH_2{=}C(CH_3)_2 + Br^-$$

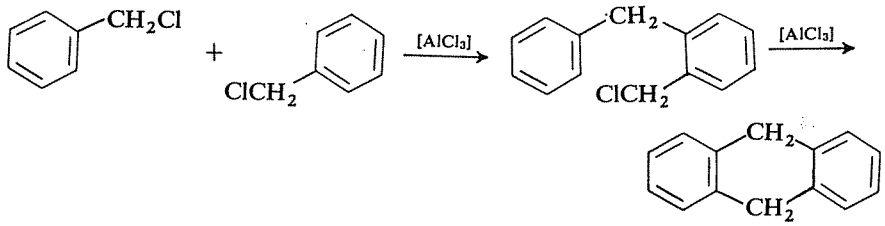
f) Un groupe alkyle, comme le groupe isopropyle, oriente les substitutions électrophiles vers les positions ortho et para, et non méta. Dans le cas présent, on peut même supposer que la sulfonation se ferait préférentiellement en para, compte tenu de l'encombrement créé au voisinage des positions ortho par le groupe isopropyle.

g) Réaction impossible : les phénols ne réagissent pas avec les hydracides et la présence d'un groupe NO_2 sur le cycle ne peut rendre cette réaction plus facile (au contraire).

h) Réaction erronée. L'exercice 5.26 a) vous avait apporté les éléments nécessaires à diagnostiquer l'erreur. Si les conditions sont telles qu'un seul des deux halogènes différents réagisse, c'est le brome qui est substitué. On obtiendrait donc $CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2Cl$.

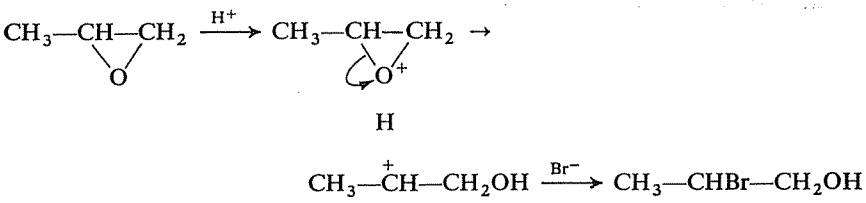
i) Cette réaction viole la règle de Markownikov. La fixation, en premier lieu, d'un proton donne préférentiellement le carbocation $C_6H_5{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3$, stabilisé par résonance, et l'attaque nucléophile ultérieure de l'eau ne peut donc donner que l'alcool secondaire $C_6H_5{-}CHOH{-}CH_3$.

j) Rien ne s'oppose à ce que cette réaction conduise effectivement (entre autres) au produit indiqué, en deux étapes :



k) Inexact : l'ouverture de cet époxyde par HBr donnerait préférentiellement $CH_3—CHBr—CH_2OH$.

Cette réaction est de même nature que la coupure en milieu acide de n'importe quel éther et comporte donc la protonation de l'oxygène, puis la coupure de l'*une* des liaisons C—O; il peut ainsi se former soit un carbocation primaire, soit un carbocation secondaire, et ce dernier se forme préférentiellement :



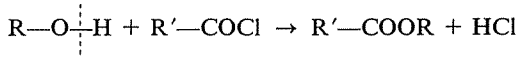
1) Réaction impossible : le chlore lié à un carbone benzénique ne peut être substitué par OH^- que dans des conditions très brutales (température élevée, pression); la présence d'un groupe NH_2 ne change rien à cette situation.

m) Encore une réaction impossible.

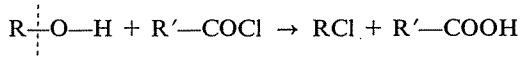
Il s'agirait de l'enlèvement d'un proton au propane par l'ion méthylate agissant comme base, avec formation de l'acide conjugué de ce dernier (CH_3OH) et de la base conjuguée du propane ($CH_3—CH_2—CH_2^-$). Le carbanion propyle est en fait une base beaucoup plus forte que l'ion méthylate (cf. 6.3d) ou, si l'on préfère, le méthanol est un acide beaucoup plus fort que le propane. La réaction ne pourrait donc avoir lieu qu'en sens inverse.

n) Cette réaction donne un autre résultat. Avez-vous bien identifié le réactif opposé au propanol-1 ? C'est un chlorure d'acide, or que donnent « normalement » les chlorures d'acides en réagissant sur les alcools ?

Ils donnent normalement un ester :



Si vous avez cru la réaction proposée correcte, vous avez une excuse : les choses peuvent parfois se passer de la façon indiquée, c'est-à-dire ainsi :



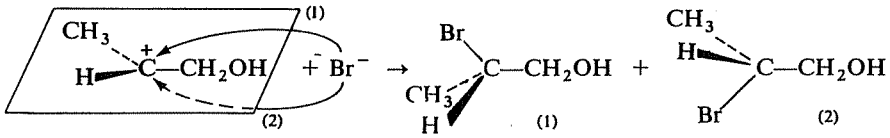
mais *seulement avec des alcools tertiaires*, peu réactifs par leur H et très réactifs par leur OH.

o) L'erreur commise dans la réaction k) est ici réparée, et c'est bien du bromo-2 propanol-1 qui se forme. Mais l'emploi de formules perspectives indique que l'on s'intéresse maintenant à l'aspect stéréochimique de la réaction; il ressort de la présentation donnée ici que chaque énantiomère

de l'époxyde conduit à un seul des énantiomères du bromoalcool, ou, en d'autres termes, que la réaction est stéréospécifique.

Qu'en pensez-vous ?

Non, la réaction ne peut être stéréospécifique. Elle comporte le passage par un carbocation intermédiaire [cf. question k) ci-dessus], plan comme tous les carbocations, et l'approche de Br^- peut se faire par l'une ou l'autre face de ce carbocation :



A partir de chacun des deux époxydes, on doit donc obtenir le même résultat : formation du bromoalcool sous la forme du racémique.

p) Cette réaction serait une alkylation du type « Friedel et Crafts », mais le cycle n'est pas benzénique (il s'agit de cyclohexane) et cette réaction est donc impossible.

2e SÉRIE

6.20 Proposez une interprétation des faits suivants :

A) Si un énantiomère pur du butanol-2 est mis en milieu acide (traces d'acide sulfurique par exemple), on observe une décroissance du pouvoir rotatoire de cet alcool, qui s'annule puis demeure définitivement nul.

⇨ 6.27

B) Si on procède de même avec un stéréoisomère pur du chloro-3 butanol-2, le pouvoir rotatoire évolue également, mais se stabilise à une nouvelle valeur qui n'est pas zéro.

⇨ 6.29

C) En présence de chlorure de zinc $ZnCl_2$, connu par ailleurs comme catalyseur dans la réaction de Friedel et Crafts, la réaction des alcools avec l'acide chlorhydrique est notablement accélérée.

⇨ 6.28

D) Le chloro-1 propanol-2 réagit comme un alcool primaire et non comme un alcool secondaire dans le « test de Lucas », qui permet de reconnaître la classe d'un alcool selon la rapidité de sa réaction avec le mélange $HCl/ZnCl_2$ en solution aqueuse.

⇨ 6.31

E) Le méthoxybenzène ($CH_3—O—C_6H_5$) décolore le brome, alors que les hydrocarbures benzéniques (le toluène, par exemple) ne le décolorent pas.

⇨ 6.30

F) Dans les conditions où la déshydratation d'un alcool donne habituellement un mélange d'alcène et d'éther, celle de l'alcool butylique tertiaire ne donne pas d'éther tBu—O—tBu mais exclusivement de l'isobutène.

⇨ 6.32 (34)

6.21 Identifiez les composés représentés par les lettres **A**, **B**, **C**, ... **P** dans les enchaînements de réactions suivants :

A) $CH_3—CH_2—CH_2—CO_2H + \mathbf{A} \rightleftarrows \mathbf{B} + H_2O$

$\mathbf{B} + 2\,PhMgBr$, puis $H_2O \rightarrow \mathbf{C} + CH_3CH_2OH + 2\,BrMgOH$

$\mathbf{C} \xrightarrow{[H_2SO_4]} \mathbf{D} + H_2O$

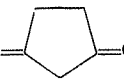
$\mathbf{D} \xrightarrow{KMnO_4\ conc.} \mathbf{E} + \mathbf{F}$

⇨ 6.33 (37)

B) $\mathbf{G} \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ O_3} \mathbf{H} + H_2O_2$

$\mathbf{H} \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ CH_3MgBr} \mathbf{I} + Mg(OH)_2 + MgBr_2$

$\mathbf{I} \xrightarrow{[H^+]} \mathbf{J} + 2\,H_2O$

$\mathbf{J} \xrightarrow{KMnO_4\ conc.}$  $+ 2\,CH_3CO_2H$

⇨ 6.36

C) $\mathbf{K} + H_2O \xrightarrow{[H^+]} \mathbf{L}$

$\mathbf{K} \xrightarrow{oxydant} \mathbf{M} + CO_2 + H_2O$

$\mathbf{L} + \mathbf{M} \rightleftarrows \mathbf{N} + H_2O$

$\mathbf{K} + HBr \rightarrow \mathbf{O}$

$\mathbf{O} + Mg \rightarrow \mathbf{P}$

$\mathbf{N} + 2\,\mathbf{P}$, puis $H_2O \rightarrow CH_3—C(OH)(iPr)_2 + MgBr_2 + Mg(OH)_2$

⇨ 6.38

6.22 Identifiez les composés représentés par les lettres **A**, **B**, **C**, ... **K** dans les enchaînements de réactions suivants :

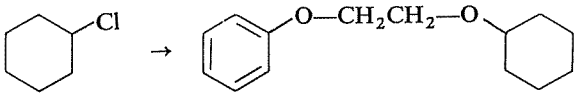
A) $C_6H_6 \xrightarrow{H_2SO_4} \mathbf{A} \xrightarrow[400°]{OH^-} \mathbf{B} \xrightarrow[[AlCl_3]]{CH_3Cl} \mathbf{C} \xrightarrow{K_2Cr_2O_7} \mathbf{D} \xrightarrow{CH_3COCl} \mathbf{E}$

⇨ 6.35

B) **F** + OH^- → **G** + H_2O

G + **H** → **I** $\xrightarrow{H_2O}$ **J** + OH^-

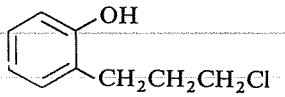
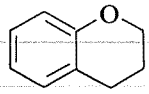
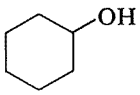
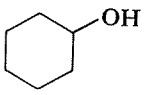
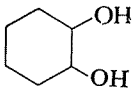
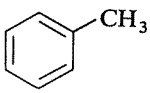
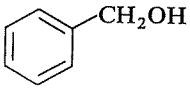
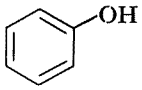
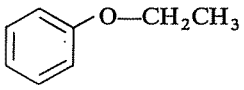
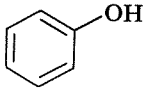
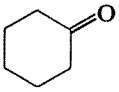
J + Na → **K** + 1/2 H_2

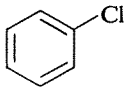
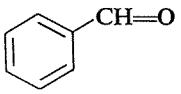
K + 

+ NaCl

⇨ 6.39

6.23 Indiquez par quelle(s) réaction(s) pourraient être réalisées les transformations suivantes, toujours possibles en deux étapes *au maximum* (non compris une éventuelle hydrolyse finale).

	Composé de départ	*Composé d'arrivée*
a)		$Br—(CH_2)_4—Br$
b)		
c)	$CH_3—CH=CH—CH_3$	$CH_3—CHOH—CH(CH_3)—CH_3$
d)	Butanol-1	$CH_3CH_2CH_2—C(=O)—O—CH_2CH_2CH_2CH_3$
e)		$HOOC—(CH_2)_4—COOH$
f)		
g)		
h)		
i)		

j)  

k) $CH_3—CH_2—CH_2Cl$ $CH_3—CH_2—CH_2—CO—CH_3$

l) $CH_3—CO_2—CH_2—CH_2—CH_3$ $CH_3—CH_2—CH_2Cl$

⇨ 6.40

6.24 Trouvez un enchaînement de réactions, aussi court que possible, permettant de réaliser les transformations suivantes.

La seule obligation à laquelle vous devez satisfaire est d'utiliser le « composé de départ » indiqué, mais vous disposez de tout autre composé, organique ou minéral, que vous jugerez utile de faire intervenir.

Relisez éventuellement les conseils donnés au début de 3.48.

Composé de départ	*Composé d'arrivée*
a) Ethylène	$CH_3—O—CH_2—CH_2—O—CH_3$
b) Ethylène	$O<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}>O$
c) Phénol	Méthyl-1 cyclohexanol
d) Phényl-1 éthanol	Phényl-2 butyne-3 ol-2
e) Cyclohexanol	Cyclohexyl-1 éthanol
f) Cyclohexanol	Cyclohexyl-2 éthanol
g) Benzène	ortho-Crésol
h) Benzène	méta-Crésol
i) $HOOC—CH_2—COOH$	$ClCH_2—CH_2—CH_2Cl$
j) Butanol-1	Pr—CO—Bu
k) Benzène	para-Tertiobutylméthoxybenzène

⇨ 6.42

6.25 Pour l'étude des mécanismes réactionnels, on fait parfois participer aux réactions des molécules « marquées », dans lesquelles un atome précis a été remplacé par un de ses isotopes inhabituels; cet atome peut ainsi être « suivi à la trace » et localisé dans les produits formés.

Comment feriez-vous la synthèse des molécules suivantes, marquées au « carbone 14 » ($^{14}_{6}C$, représenté ici par *C), celui-ci étant disponible sous la forme de méthanol marqué $*CH_3OH$:

a) $CH_3—*CH_2OH$

b) $CH_3—CH_2—*CH_2OH$

c) $CH_3—*CHOH—CH_3$

d) $CH_3—*C(OH)(CH_3)—CH_3$

Pour exercer votre ingéniosité, supposez en outre que vous ne disposiez au départ que d'un seul autre composé organique : du méthanol normal, non marqué.

⇨ 6.43

6.26 On peut extraire du clou de girofle un composé répondant aux caractéristiques suivantes :

- Composition centésimale : %C : 73,17; %H : 7,32; %O : 19,51.
- Hydrogénation sur nickel Raney : 8,2 g du composé absorbent 1,12 l d'hydrogène à la pression atmosphérique, puis à nouveau 3,36 l si la pression est portée à 100 atmosphères et la température élevée.
- Réaction avec le sodium (dégagement d'hydrogène).
- Solubilité dans une solution aqueuse de soude.
- Réaction sur l'acide iodhydrique avec formation d'iodure de méthyle : l'iodure de méthyle formé à partir de 4,1 g du composé donne avec le nitrate d'argent un précipité d'iodure d'argent qui pèse 5,875 g (Ag = 108, I = 127).
- Décoloration du brome.
- Oxydation par le permanganate de potassium : formation d'acide acétique et d'un acide de formule $C_8H_8O_4$.
- Réaction positive avec le chlorure d'acétyle CH_3COCl avec formation d'un acétate (ester).
- Spectres UV, IR et RMN : présence d'un cycle benzénique.

Quelle exploitation peut-on faire de ces renseignements? Sont-ils tous significatifs et exploitables? Certains sont-ils redondants (double emploi)? Manque-t-il des informations pour pouvoir déterminer entièrement la structure de cette molécule?

⇨ 6.44 (51) (49)

RÉPONSES

6.27 **6.20A** Il faut d'abord bien analyser le phénomène, avant de lui chercher une explication.

En milieu acide, un alcool pourrait se transformer en un dérivé substitué (un chlorure en présence d'acide chlorhydrique, etc.) mais il est précisé que l'acide n'est présent qu'en quantité catalytique, et d'autre part il s'agit d'acide sulfurique dont l'anion HSO_4^- est peu nucléophile (cf. comportement de l'acide sulfurique au cours de la déshydratation des alcools).

Que peut-il alors se passer?

La seule éventualité envisageable est la protonation de l'alcool et la formation (en petite quantité) du carbocation butyle secondaire, mais n'oubliez pas que *ce processus est réversible* :

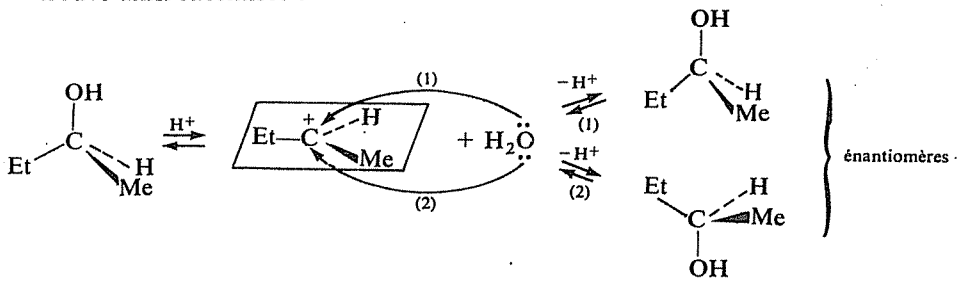
$$CH_3—CH_2—CHOH—CH_3 \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3—CH_2—\underset{\underset{{}^+OH_2}{|}}{CH}—CH_3$$

$$\rightleftarrows CH_3—CH_2—\overset{+}{C}H—CH_3 + H_2O$$

D'autre part, la disparition du pouvoir rotatoire, en l'absence de toute transformation chimique en un autre composé, ne peut résulter que de la racémisation de l'alcool, c est-à-dire la transformation de l'énantiomère pur initial en un mélange équimoléculaire des deux énantiomères.

Comment expliquer cette racémisation?

Le point important ici est que les carbocations sont plans (en ce sens que les trois liaisons entourant le carbone chargé sont coplanaires). Donc, lors du « retour » du carbocation vers l'alcool, la molécule d'eau peut se lier indifféremment sur l'une ou l'autre des faces du carbocation, et il peut se former indifféremment l'un ou l'autre des énantiomères. Au bout d'un temps suffisant, fonction de la quantité d'acide présente, la totalité de l'alcool se trouve ainsi racémisée :



La réponse à faire se fonde sur deux points qui doivent faire partie de votre acquis actuel, et qu'il vous appartenait de rapprocher : 6.28 6.20C

— La réaction d'un alcool sur un hydracide, et plus précisément la rupture de la liaison C—O, ne s'effectuent qu'après protonation de l'oxygène, c'est-à-dire création d'un déficit sur cet atome par la fixation d'un électrophile [6.15d)].

— Le catalyseur le plus usuel de la réaction de Friedel et Crafts, $AlCl_3$, agit comme acide de Lewis, c'est-à-dire porteur d'une orbitale vide par laquelle il peut fixer Cl^- (4.45). Si $ZnCl_2$ peut être aussi un catalyseur dans cette réaction, c'est parce que le zinc y possède également le caractère d'acide de Lewis (deux orbitales vacantes).

La réponse à la question posée est donc la suivante : $ZnCl_2$ facilite cette réaction par la formation d'un complexe de coordination avec l'un des doublets libres de l'oxygène :

$$R{-}\ddot{O}H + \underset{\square}{Zn}Cl_2 \rightarrow R{-}\underset{\underset{H}{|}}{\overset{+}{O}}{-}\overset{-}{Z}nCl_2 \rightarrow R^+ + (HOZnCl_2)^-$$

6.29
6.20B

Lorsqu'il s'agit du Chloro-3 butanol-2, la racémisation sur le carbone porteur de l'hydroxyle a lieu de la même façon que lorsqu'il s'agit du butanol-2, et l'activité optique liée à l'asymétrie de ce carbone doit donc aussi disparaître.

La persistance d'un pouvoir rotatoire indique donc clairement qu'il existe dans cette molécule une autre cause d'activité optique.

Le Chloro-3 butanol-2 contient en effet deux carbones asymétriques :

$$CH_3{-}\overset{*}{C}H(Cl){-}\overset{*}{C}H(OH){-}CH_3$$

et l'inversion de la configuration de l'un d'eux seulement ne transforme pas la molécule initiale en son *énantiomère* mais en son *diastéréoisomère*. La racémisation sur le carbone 2 laisse subsister inchangée l'activité optique liée à l'asymétrie du carbone 3.

6.30
6.20E

La décoloration du brome est considérée habituellement comme un test caractéristique des structures non saturées (alcènes, par exemple). Le cycle benzénique ne se comporte que rarement et difficilement comme un système insaturé et ne donne donc pas de résultat positif à ce test. La présence d'un groupe méthoxy sur le cycle n'a aucune raison d'exalter son caractère insaturé et la décoloration du brome par le méthoxybenzène n'est donc certainement pas due à une réaction d'addition.

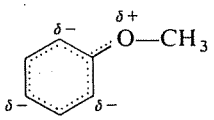
Quelle autre réaction peut se produire, pour laquelle la présence d'un groupe méthoxy joue un rôle activateur ?

Il ne peut s'agir que de la substitution électrophile du brome à un hydrogène du cycle :

$$C_6H_5{-}O{-}CH_3 + Br_2 \rightarrow C_6H_4\begin{cases} Br \\ OCH_3 \end{cases} + HBr$$

Cette réaction nécessite habituellement (toluène, par exemple) d'être catalysée par le chlorure d'aluminium. Est-il raisonnable de penser que la présence du groupe méthoxy est susceptible de la rendre plus facile et rapide ? Comment pourrait s'exercer l'influence de ce groupe ?

Il s'agit d'une réaction *électrophile* et d'autre part la conjugaison des doublets libres de l'oxygène avec le cycle se traduit par une modification (effet mésomère) de la répartition des électrons sur les carbones du cycle, selon le schéma



Le groupe méthoxy, comme en général tout groupe mésomère donneur, doit donc avoir un double effet : activation des réactions de substitution électrophiles et orientation vers les sommets ortho et para. Un fait plus connu, la facilité de nitration du phénol, a la même explication.

6.31
6.20D

La question précédente vous a permis d'établir que, dans le « test de Lucas », les alcools réagissent en définitive de façon normale, par l'intermédiaire d'un carbocation.

TOP

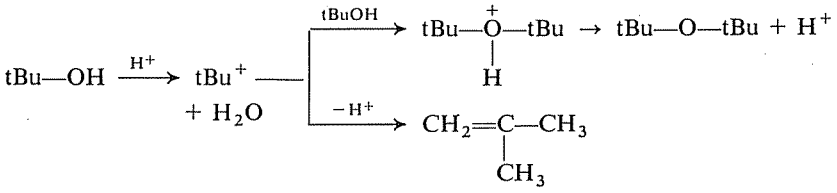
Une fois de plus, cette différence de réactivité doit donc encore pouvoir s'expliquer comme une différence de stabilité du carbocation mis en cause.

Il est certain, en effet, que le chlore joue un effet défavorable sur la stabilité de $ClCH_2—\overset{+}{C}H—CH_3$ (cf. 2.10 E) et il n'est pas surprenant que le chloro-1 propanol-2 réagisse moins facilement qu'un alcool secondaire normal.

6.32
6.20F

Pour une discussion systématique de cette observation, considérez tous les facteurs, électroniques et stériques, susceptibles d'intervenir : stabilité des intermédiaires, encombrement des sites réactionnels, évolution des contraintes stériques dans les deux éventualités d'aboutissement de la réaction.

Rappel du mécanisme mis en jeu :



TOP

La formation d'un carbocation tertiaire, donc de stabilité et de durée de vie relativement grandes, devrait favoriser la formation de l'éther; il faut donc rechercher l'explication des faits dans la prééminence de facteurs stériques.

D'une part, l'attaque du carbocation sur l'oxygène, qui doit être latérale puisqu'elle est dirigée vers l'un des doublets libres, est rendue difficile par le volume des *deux* groupes tertiobutyles et l'encombrement de l'espace autour

des *deux* sites réactionnels (carbone positif du carbocation et oxygène de l'alcool).

D'autre part, la formation de l'éther implique pour le carbone du carbocation le retour d'une hybridation sp^2 (trois liaisons coplanaires) à une hybridation sp^3 (quatre liaisons tétraédriques), donc une « recompression » des groupes méthyles, après la « décompression » qui a accompagné le départ de la molécule d'eau. Au contraire, la perte d'un proton pour donner l'isobutène rend définitive cette décompression.

Il y a là une analogie étroite avec l'interprétation d'une autre observation, à propos du comportement des halogénures de tertiobutyle. Voyez-vous à quoi il est fait allusion ?

⇨ 6.34

6.33
6.21A

Le schéma de cet enchaînements est linéaire, et le produit de départ est connu.

Il est clair que la première réaction est une estérification, et A doit être un alcool (si A était une base et B un sel, la réaction ne serait pas réversible). B est donc un ester, C un alcool tertiaire et D un alcène, dont E et F sont les produits de coupure par un oxydant.

L'apparition d'alcool éthylique dans la seconde réaction *démontre* que A était ce même alcool (pour vous en convaincre, *écrivez* la réaction complète de PhMgBr sur l'ester B); l'identification des autres composés ne présente pas de difficultés particulières :

A : $CH_3—CH_2OH$

B : $CH_3—CH_2—CH_2—CO_2—CH_2—CH_3$

C : $CH_3—CH_2—CH_2—C(OH)(Ph)_2$

D : $CH_3—CH_2—CH=C(Ph)_2$

E : $CH_3—CH_2—CO_2H$

F : $Ph—CO—Ph$

Cet enchaînement de réactions est un procédé connu pour passer d'un acide à n carbones à son homologue à $n-1$ carbones. Pourquoi fait-on intervenir PhMgBr plutôt que n'importe quel autre organomagnésien, par exemple CH_3CH_2MgBr ?

⇨ 6.37

6.34
6.32
6.20F

A la prédominance à peu près exclusive de l'élimination sur la substitution, dans la réaction des halogénures de tertiobutyle avec un réactif basique et nucléophile (OH^-, RO^-, ...) [cf. 4.44, 6.19e)].

6.35
6.22A

A : $C_6H_5—SO_3H$

B : C_6H_5OH

C : $C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_3\end{cases}$ (ortho + para)

D : $C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$ (ortho + para)

E : $C_6H_4\begin{cases}O—COCH_3\\COOH\end{cases}$ (ortho + para)

L'isomère ortho de **E** est l'aspirine.

6.36
6.21B

Enchaînement linéaire, dont il est facile de déterminer les étapes : formation d'un composé carbonylé par ozonolyse d'un alcène, puis d'un alcool par synthèse organomagnésienne, suivie d'une déshydratation et d'une nouvelle coupure de l'alcène formé.

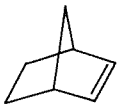
Il est facile également de s'apercevoir que les trois dernières réactions s'effectuent sur des composés bifonctionnels (intervention de deux molécules d'organomagnésien, formation de deux molécules d'eau puis de deux molécules d'acide acétique, ainsi que d'une dicétone). **H**, produit unique de l'ozonolyse initiale, doit donc comporter deux fonctions carbonylées, ce qui nécessite que **G** soit un alcène cyclique. Puisqu'il subsiste un cycle dans la dicétone finale, on peut même penser immédiatement que **G** est un hydrocarbure bicyclique.

J : $CH_3—CH=$  $=CH—CH_3$

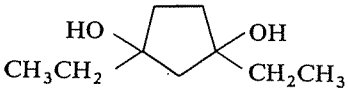
I : $CH_3—CHOH—$  $—CHOH—CH_3$

H : $O=CH—$  $—CH=O$

G : 

ou 

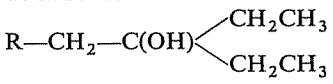
Remarque : **J** aurait pu provenir de la déshydratation de



mais cet alcool n'aurait pas pu résulter d'une synthèse magnésienne faisant intervenir CH_3MgBr.

6.37
6.33
6.21A

L'alcool tertiaire serait de la forme



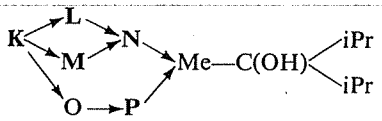
et sa déshydratation donnerait inévitablement un mélange de deux alcènes, qu'il faudrait séparer avant l'oxydation finale, sinon on obtiendrait un mélange encore plus complexe (deux acides + deux cétones).

6.38
6.21C

Cet exercice porte sur des composés et des réactions très simples, que vous connaissez certainement. Son objet est plutôt de vous entraîner à « débrouiller » un ensemble de réactions imbriquées les unes dans les autres.

Etablissez la fonction de chaque composé et dessinez le schéma des liaisons existant entre eux.

K : alcène; **L** : alcool; **M** : acide; **N** : ester; **O** : dérivé halogéné; **P** : organomagnésien.



L'alcool tertiaire final contenant deux fois le radical isopropyle, celui-ci était donc le radical de l'organomagnésien, et l'ester **N** était un acétate. L'identification des autres composés ne pose alors plus de difficultés :

K : $CH_3—CH{=}CH_2$
L : $CH_3—CHOH—CH_3$
M : $CH_3—CO_2H$
N : $CH_3—CO—O—CH(CH_3)_2$
O : $CH_3—CHBr—CH_3$
P : $CH_3—CHMgBr—CH_3$

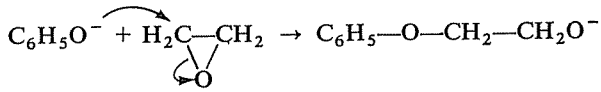
6.39
6.22B

La « clé » étant livrée à la fin, il faut identifier les composés inconnus en remontant de **K** à **F**, mais *pas avant d'avoir reconnu dans toute la mesure du possible la fonction de ces composés et la nature des réactions.*

F est un composé à hydrogène labile et **G** sa base conjuguée. La seconde réaction est plus difficile à identifier a priori, toutefois **I** est un composé basique et **J** son acide conjugué. Dans la troisième réaction, **J** subit le déplacement d'un hydrogène labile par le sodium, donc **K** et **I** doivent être identiques. Enfin, la dernière réaction est une substitution nucléophile du chlore par un alcoolate.

K : $C_6H_5—O—CH_2—CH_2ONa$
J : $C_6H_5—O—CH_2—CH_2OH$
I : $C_6H_5—O—CH_2—CH_2O^-$

Le passage de **I** à **H** demande un peu plus d'invention; **I** résultant de l'attaque de l'anion **G** (base conjuguée de **F**) sur un composé **H**, la seule possibilité est la suivante :

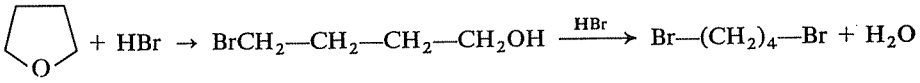


(G) (H) (I)

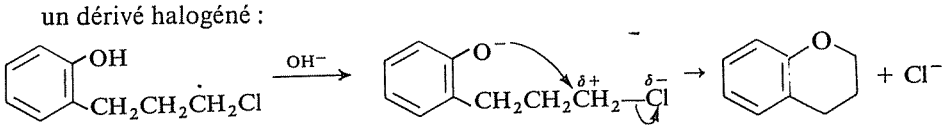
et **F** ne peut évidemment être que le phénol.

6.40
6.23

a) Coupure normale d'un éther, comme en série acyclique :



b) Attaque « interne » d'un phénate (à créer par un milieu basique) sur un dérivé halogéné :



Cette réaction ne risque-t-elle pas de donner également d'autres produits ?

⇨ 6.41

c) $CH_3—CH=CH—CH_3 \xrightarrow[\text{ou air/catal.}]{\text{peracide}} CH_3—CH—CH—CH_3$ (O)

$\xrightarrow[\text{2) } H_2O]{\text{1) } CH_3MgX} CH_3—CH(OH)—CH(CH_3)—CH_3$

d) Butanol-1 $\xrightarrow{\text{oxyd.}}$ $Pr—CO_2H$;
Butanol-1 + $Pr—CO_2H \rightarrow Pr—CO_2Bu$

e) Cyclohexanol $\xrightarrow[-H_2O]{[H_2SO_4]}$ Cyclohexène $\xrightarrow{\text{oxyd.}}$ $HOOC—(CH_2)_4—COOH$

f) Cyclohexène [cf. réaction e] $\xrightarrow{KMnO_4 \text{ dil.}}$ Cyclohexane-diol-1,2

g) $PhCH_3 \xrightarrow[\text{lumière}]{Cl_2} PhCH_2Cl \xrightarrow{OH^-} PhCH_2OH$

h) $PhOH \xrightarrow{OH^-} PhO^- \xrightarrow{BrCH_2CH_3} Ph—O—CH_2CH_3 + Br^-$

i) $PhOH \xrightarrow[[Ni]]{H_2}$ Cyclohexanol $\xrightarrow{\text{oxyd.}}$ Cyclohexanone

j) $PhCl \xrightarrow{Mg} PhMgCl \xrightarrow[\text{puis } H_2O]{\text{orthoformiate d'éthyle}} Ph—CH=O$

k) $PrCl \xrightarrow{KC\equiv N} Pr—C\equiv N \xrightarrow[\text{2) } H_2O]{\text{1) } CH_3MgBr} Pr—CO—CH_3$

l) $CH_3—CO_2—Pr \xrightarrow[\text{ou KOH}]{H_2O} CH_3—CO_2H + PrOH$;

$PrOH \xrightarrow[\text{ou HCl}]{PCl_3,\ SOCl_2} PrCl$

6.41
6.40
6.23b

On ne pourrait certainement pas empêcher une réaction intermoléculaire, conduisant à

$$C_6H_4 \begin{cases} O—CH_2CH_2CH_2—C_6H_4—OH \\ CH_2CH_2CH_2Cl \end{cases}$$

et d'autre part, dans le milieu basique, la fonction « dérivé halogéné » pourrait réagir pour son propre compte, avec formation d'un alcool. Cependant, il s'agit d'un halogénure primaire, donc assez peu réactif, et il suffit d'un milieu faiblement basique pour former le phénate.

6.42
6.24

a) Imaginez quelle pourrait être la dernière étape, consistant à créer la seconde fonction éther (en écartant la déshydratation directe, puisqu'il s'agit de former un éther mixte et que l'on obtiendrait donc toujours un mélange).

Cette dernière étape pourrait être soit de la forme $CH_3OCH_2CH_2Cl + CH_3O^-$, soit de la forme $CH_3OCH_2CH_2O^- + CH_3Cl$. Vous avez donc deux voies possibles.

⇨ 6.45

b) La symétrie de cette molécule (dioxanne-1,4) permet, cette fois, d'envisager la déshydratation directe d'un alcool. Quel alcool? Combien doit-il exister de fonctions alcool dans l'ensemble des deux molécules initiales?

⇨ 6.47

c) Fabriquer un alcool tertiaire en introduisant un carbone supplémentaire ne doit plus vous poser de problème; il ne peut s'agir que d'une synthèse magnésienne. Sur quelle molécule cyclique faut-il l'effectuer?

⇨ 6.46

d) Phényl-1 éthanol : $Ph—CHOH—CH_3$;

Phényl-2 butyne-3 ol-2 : $Ph—\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}(OH)—C{\equiv}CH$

Quelle synthèse magnésienne pourrait donner l'alcool tertiaire acétylénique attendu? Comment faire intervenir le Phényl-1 éthanol dans l'obtention des produits de départ?

⇨ 6.48

e) Cyclohexyl-1 éthanol : $C_6H_{11}—CHOH—CH_3$

La fonction oxygénée ne reste pas sur le même carbone; il faut au départ une fonction aldéhyde apportée par l'autre réactif.

$$C_6H_{11}—OH \xrightarrow{PCl_3} C_6H_{11}Cl \xrightarrow{Mg} C_6H_{11}—MgCl \xrightarrow[H_2O]{CH_3CH=O} C_6H_{11}—CHOH—CH_3$$

f) Cyclohexyl-2 éthanol : $C_6H_{11}—CH_2—CH_2OH$

$$C_6H_{11}OH \xrightarrow{PCl_3} C_6H_{11}Cl \xrightarrow{Mg} C_6H_{11}—MgCl \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ \overset{CH_2—CH_2}{\diagdown O \diagup}} C_6H_{11}—CH_2CH_2OH$$

g) Ortho-crésol : $o\text{-}C_6H_4\langle^{CH_3}_{OH}$

On peut indifféremment introduire en premier lieu le méthyle ou l'hydroxyle, puisque tous deux sont ortho/para orienteurs pour une seconde substitution. Par exemple :

$$C_6H_6 \xrightarrow[[AlCl_3]]{CH_3Cl} C_6H_5—CH_3 \xrightarrow[2)\ NaOH,\ 350°]{1)\ \text{chloration ou sulfonation}} o\text{-}C_6H_4\langle^{CH_3}_{OH}$$

(à séparer de l'isomère para obtenu simultanément).

h) Méta-crésol : $m\text{-}C_6H_4\langle^{CH_3}_{OH}$

La nécessité de placer les deux substituants en position méta impose à la fois le choix de la méthode pour créer la fonction phénol (sulfonation et non chloration) et l'ordre des opérations :

$$C_6H_6 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5—SO_3H \xrightarrow[[AlCl_3]]{CH_3Cl} m\text{-}C_6H_4\langle^{SO_3H}_{CH_3} \xrightarrow[350°]{OH^-} m\text{-}C_6H_4\langle^{OH}_{CH_3}$$

i) Il existe deux manières principales d'obtenir un dérivé halogéné : à partir d'un alcène ou à partir d'un alcool; le choix est ici facile.

Comment obtenir l'intermédiaire nécessaire à partir du diacide? Il faudra peut-être augmenter provisoirement la condensation en carbone...

⇨ 6.50

j) Butanol-1 $\xrightarrow{oxyd.}$ Pr—CH=O
Butanol-1 $\xrightarrow{HBr}$ BuBr $\xrightarrow{Mg}$ BuMgBr
$\rightarrow$ Pr—CHOH—Bu $\xrightarrow{oxyd.}$ Pr—CO—Bu

k) $C_6H_6 \xrightarrow[[AlCl_3]]{tBuCl} C_6H_5—tBu \xrightarrow{H_2SO_4} p\text{-}C_6H_4\langle^{tBu}_{SO_3H} \xrightarrow[350°]{OH^-} p\text{-}C_6H_4\langle^{tBu}_{OH} \xrightarrow[2)\ CH_3Br]{1)\ OH^-} p\text{-}C_6H_4\langle^{tBu}_{OCH_3}$

6.43
6.25

La préparation de ces alcools repose entièrement sur les synthèses organo-magnésiennes. Assurez-vous donc tout d'abord que la façon d'obtenir ainsi des alcools primaires, secondaires et tertiaires est parfaitement présente à votre esprit.

a) $CH_3—\overset{*}{C}H_2OH$: sans vous préoccuper, pour le moment, de l'incorporation du ^{14}C, cherchez une méthode permettant de préparer l'alcool éthylique à partir de l'alcool méthylique (seule matière première organique).

$$\begin{tikzcd} & CH_3Br \arrow[r, "Mg"] & CH_3MgBr \arrow[dr] & \\ CH_3OH \arrow[ur, "HBr"] \arrow[dr, "oxydation"'] & & & CH_3CH_2OH \\ & CH_2{=}O \arrow[urr] & & \end{tikzcd}$$

Pour introduire le carbone 14 dans le groupement fonctionnel, il suffit de modifier ainsi le schéma :

$$\left.\begin{array}{l} CH_3OH \xrightarrow{HBr} CH_3Br \xrightarrow{Mg} CH_3MgBr \\ \overset{*}{C}H_3OH \xrightarrow{oxydation} \overset{*}{C}H_2{=}O \end{array}\right\} \rightarrow CH_3\overset{*}{C}H_2OH$$

b) $CH_3—CH_2—\overset{*}{C}H_2OH$: La réaction finale sera nécessairement :

$$CH_3CH_2MgBr + H_2\overset{*}{C}{=}O \text{ (puis } H_2O) \rightarrow CH_3CH_2\overset{*}{C}H_2OH$$

Il suffit donc de savoir préparer du bromure d'éthyle non marqué, ce qui est facile à partir de l'alcool éthylique non marqué obtenu ci-dessus :

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2Br \xrightarrow{Mg} CH_3CH_2MgBr \xrightarrow{\overset{*}{C}H_2O} CH_3CH_2\overset{*}{C}H_2OH$$

c) $CH_3\overset{*}{C}H_2OH \xrightarrow{oxyd.} CH_3\overset{*}{C}H{=}O \xrightarrow{CH_3MgBr} CH_3\overset{*}{C}HOHCH_3$

d) $CH_3—\overset{*}{C}HOH—CH_3 \xrightarrow{oxyd.} CH_3—\overset{*}{C}O—CH_3 \xrightarrow{CH_3MgBr} CH_3—\overset{*}{C}(OH)(CH_3)—CH_3$

6.44
6.26

La composition centésimale, en l'absence de la masse molaire, ne permet de déterminer la formule brute qu'à un facteur près; il faut donc d'abord examiner si les autres données ne permettent pas d'évaluer la masse molaire.

La façon dont le composé peut absorber l'hydrogène corrobore la présence d'un cycle benzénique, constatée par spectroscopie, et suggère en outre l'existence d'une double liaison isolée (rapport des volumes absorbés à pression atmosphérique et à haute pression, facilité comparée des deux étapes de l'hydrogénation). Les données quantitatives fournies permettent d'autre part de déterminer la masse molaire en faisant l'hypothèse que la molécule ne contient qu'un seul cycle benzénique et une seule double liaison isolée.

L'oxydation par le permanganate confirme la présence d'une liaison éthylénique dans une chaîne latérale et la nature des produits formés renseigne sur la structure de cette chaîne, en même temps qu'elle confirme la présence d'un seul cycle benzénique (hypothèse faite pour le calcul de la masse molaire).

La composition centésimale permet alors de calculer la formule brute.

Les réactions avec le sodium, la soude et le chlorure d'acétyle (CH_3COCl) sont significatives de la présence d'une même fonction.

La coupure de la molécule par HI et la formation d'iodure de méthyle sont caractéristiques du groupe méthoxy $—OCH_3$ et le poids d'iodure d'argent formé permet de calculer le nombre de groupes méthoxy présents dans le composé (méthode de Zeisel).

La décoloration du brome pourrait constituer une confirmation supplémentaire de l'existence d'une double liaison, mais peut-on considérer ici ce test comme significatif?

Tirez le maximum de conclusions *précises* de ces informations et de ces remarques.

⇨ 6.51 (49)

6.45 6.42a 6.24a

1re voie :

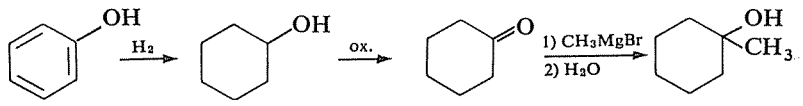
$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow ClCH_2CH_2Cl \xrightarrow{CH_3ONa\ (2\ fois)} CH_3OCH_2CH_2OCH_3$$

2e voie :

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[\text{[catal.]}]{\text{air}} \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH_2} \xrightarrow{CH_3O^-} CH_3O{-}CH_2CH_2O^- \xrightarrow{CH_3Cl} CH_3O{-}CH_2CH_2{-}OCH_3$$

6.46 6.42c 6.24c

Sur une cétone :



6.47 6.42b 6.24b

$$H_2C{=}CH_2 \xrightarrow[\text{[catal.]}]{\text{air}} \underset{\diagdown O \diagup}{H_2C{-}CH_2} \xrightarrow{H_2O} HO{-}CH_2CH_2{-}OH$$

$$2\ HO{-}CH_2CH_2{-}OH \xrightarrow{[H_2SO_4]} O\begin{matrix} CH_2{-}CH_2 \\ CH_2{-}CH_2 \end{matrix}O + 2\ H_2O$$

6.48
6.42d
6.24d

Il faut faire réagir HC≡C—MgBr sur Ph—CO—CH_3. Donc :

$$\left.\begin{array}{l} Ph—CHOH—CH_3 \xrightarrow{\text{oxyd.}} Ph—CO—CH_3 \\ HC{\equiv}CH + EtMgBr \rightarrow HC{\equiv}C—MgBr \end{array}\right\} \rightarrow Ph—\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}(OH)—C{\equiv}CH$$

6.49
6.51
6.44
6.26

Il faut effectuer deux transformations :

a) —OCH_3 → —OH : la coupure de la liaison éther par l'acide iodhydrique réalise cette transformation, puisque le phénol ne s'estérifie pas ultérieurement en dérivé iodé.

b) —CH=CH—CH_3 → —CH_3 : seule une oxydation peut couper la chaîne, de sorte que le problème est en définitive de réaliser la transformation —CO_2H → —CH_3. La seule méthode n'utilisant que des réactions simples et connues de vous est constituée par l'enchaînement de réactions suivant :

$$—CO_2H \xrightarrow{CH_3OH} —CO_2CH_3 \xrightarrow[\text{ou } LiAlH_4]{H_2 + \text{catal.}} —CH_2OH \xrightarrow{HBr}$$

$$—CH_2Br \xrightarrow{Mg} —CH_2MgBr \xrightarrow{H_2O} —CH_3$$

[cf. 6.24i)].

6.50
6.42i
6.24i

Il faut évidemment préparer, à titre d'intermédiaire, le propanediol-1,3 $HOCH_2$—CH_2OH. Le problème se précise donc : il s'agit de savoir transformer le groupe —CO_2H en groupe —CH_2OH.

$$HOOC—CH_2—COOH \xrightarrow{2\,CH_3OH} CH_3OCO—CH_2—COOCH_3 \xrightarrow[AlLiH_4]{\text{Réduction}}$$

$$\begin{array}{c} HOCH_2—CH_2—CH_2OH \\ \downarrow SOCl_2 \\ ClCH_2—CH_2—CH_2Cl \end{array}$$

6.51
6.44
6.26

Si le composé contient *un* cycle benzénique et *une* double liaison isolée, sa masse molaire est 164, et sa formule brute $C_{10}H_{12}O_2$.

Il contient *une fonction phénol* et *un* groupe méthoxy, ainsi que l'attestent à la fois la formule brute et le dosage par le nitrate d'argent.

La chaîne latérale contient donc trois carbones et la formation d'acide acétique lors de l'oxydation montre qu'elle a pour structure —CH=CH—CH_3.

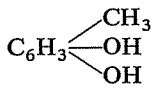
La décoloration du brome est ici sans valeur comme indicateur de non-saturation, puisque les éthers benzéniques (Ar—O—R) le décolorent en subissant une réaction de substitution [cf. 6.20 E)].

En conclusion, les éléments structuraux du composé sont :

— un cycle benzénique
— une fonction phénol
— un groupe méthoxy sur le cycle
— une chaîne latérale éthylénique en C_3,

mais il est clair que les informations dont on dispose ne permettent pas de déterminer la position relative des trois substituants sur le cycle benzénique.

On pourrait y parvenir grâce au fait que l'on connaît tous les méthyldiphénols



en transformant le composé étudié en l'un d'eux, que l'on identifierait par comparaison avec des échantillons authentiques des divers isomères possibles (par exemple : comparaison des spectres d'absorption).

Comment pourrait-on transformer le composé étudié en un méthyldiphénol ?

⇨ 6.49

CHAPITRE 7

Amines*

Vous êtes supposé(e) connaître

- *L'ensemble des sujets couverts par les six premiers chapitres.*
- *L'existence et le résultat des principales réactions des amines aliphatiques et aromatiques :*

  Basicité : réactions avec l'eau et les acides.

  Nucléophilie : réactions avec les dérivés halogénés; halogénures et hydroxydes d'ammoniums quaternaires.

  Labilité de l'hydrogène lié à l'azote (Na, RMgX, RCOCl).

  Comportement des amines des trois classes vis-à-vis de l'acide nitreux; diazotation, désamination nitreuse, sels de diazonium et leurs réactions.
- *Les principales méthodes de préparation des amines :*

  A partir de dérivés halogénés (méthodes de Hofmann et de Gabriel).

  A partir des alcools.

  A partir des aldéhydes et des cétones (amination réductive).

  Par réduction des dérivés nitrés, nitriles, imines, oximes (H_2, $AlLiH_4$, Fe/HCl).

  Par dégradation des amides.
- *Les règles de base de la nomenclature applicable aux amines.*

Vous devez devenir capable de

- *Décrire, à l'aide d'exemples bien choisis, les principaux aspects de la réactivité des amines, et le mécanisme des réactions en cause (sauf la diazotation).*

(*) Ce chapitre couvre la matière du chapitre 16 du *Cours de Chimie organique.*

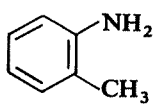
• *Prévoir correctement le résultat des réactions énumérées ci-dessus, appliquées à n'importe quel terme simple de la série.*

• *Imaginer un schéma de synthèse permettant de préparer un composé à partir de matières premières données, en faisant intervenir toute fonction ou toute réaction déja étudiée.*

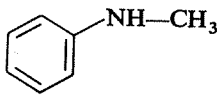
• *Appliquer les règles de nomenclature aux termes simples de la série.*

1re SÉRIE

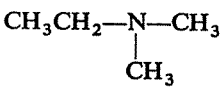
7.1 Illustrez les définitions ci-dessous en faisant correspondre à chacune d'elles l'une des molécules ci-après.



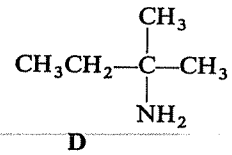
A



B



C



D

$(CH_3CH_2)_4N^+Cl^-$

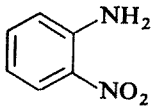
E

$CH_3CH_2CH_2—\overset{+}{N}_2Cl^-$

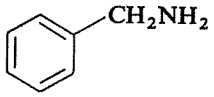
F

$CH_3CH_2—\overset{+}{N}H_3Cl^-$

G



H



I

1) Une amine primaire aromatique.
2) Une amine tertiaire aliphatique.
3) Une amine primaire dont le radical est tertiaire.
4) Un chlorure d'ammonium quaternaire.
5) Un chlorure de diazonium.
6) Un chlorhydrate d'amine.
7) Un N-alkylaminobenzène.
8) Une amine plus basique que l'aniline $C_6H_5—NH_2$.
9) Une amine moins basique que l'aniline.
10) Une amine susceptible d'être « diazotée ».
11) Une amine qui ne peut être préparée par réduction d'un dérivé nitré

12) Une amine qui ne peut être préparée par hydrogénation d'un nitrile.

13) Une amine qui ne peut réagir avec le chlorure d'acétyle CH_3COCl.

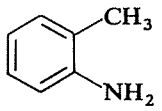
14) Une amine dont la réaction avec le nitrite de sodium en milieu chlorhydrique conduit spontanément, à la température ordinaire, à un dégagement d'azote.

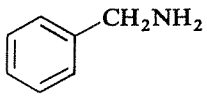
⇨ 7.6

7.2

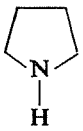
Quelle est l'amine la plus basique (au sens de Brönsted, par exemple vis-à-vis de l'eau dans la réaction $>\ddot{N} + H—OH \rightleftarrows >\overset{+}{N}H + OH^-$) dans chacun des couples suivants ?

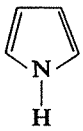
Ne vous contentez pas d'une « impression » et ne vous reportez à la réponse qu'après avoir formulé pour vous-même une argumentation solide.

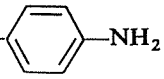
a) 

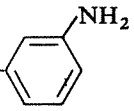
et 

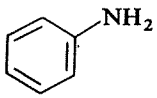
b) $CH_3CH_2CH_2—NH_2$ et $CH_3CH_2—NH—CH_3$

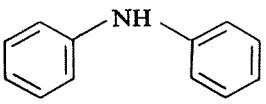
c) 

et 

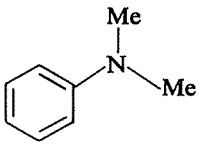
d) $CH_3CO—$ 

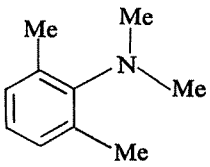
et $CH_3CO—$ 

e) 

et 

f) $CH_3CH_2NH_2$ et $HOCH_2CH_2NH_2$

g) 

et 

⇨ 7.7 (9) (11) (8)

7.3

Complétez les réactions suivantes, relatives aux méthodes de préparation des amines, en identifiant les composés **A**, **B**, **C**, ... **U**. Attention : peut-être ne sont-elles pas toutes possibles...

a) Chlorure de benzyle + N-méthylaniline → **A**

b) Chloro-3 méthyl-2 propène + ammoniac → **B**

c) Cyclohexylamine + iodure de méthyle (1 mole) → **C**

d) Chlorobenzène + aniline → **D**

e) $C_6H_5—C{\equiv}N + AlLiH_4 \rightarrow$ **E**

f) Cyclohexanol + ammoniac $\xrightarrow{[ZnCl]_2,\ 300°}$ **F**

g) Dinitro-2,4 toluène $\xrightarrow{Fe/HCl}$ **G**

h)  $=N—OH \xrightarrow{AlLiH_4}$ **H**

i) $C_6H_5—COCH_3 + CH_3NH_2 + H_2 \xrightarrow{[Ni]}$ **I**

j) **J** + NaOBr → Isopropylamine + CO_2 + NaBr

k) **K** $\xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ phtalimide}$ *n*-Butylamine + **L**

l) Butanol-2 $\xrightarrow[300°]{[Cu]}$ **M** $\xrightarrow[[Ni]]{H_2,\ NH_3}$ **N**

m) Propène $\xrightarrow{HBr}$ **O** $\xrightarrow{Dicyclopropylamine}$ **P**

n) Dichloro-1,4 butane $\xrightarrow{KCN}$ **Q** $\xrightarrow[[Ni]]{H_2}$ **R**

o) Benzène $\xrightarrow[2)\ OH^-,\ 350°]{1)\ H_2SO_4}$ **S** $\xrightarrow{HNO_3}$ **T** $\xrightarrow[[Ni],\ 100\ atm.]{H_2}$ **U**

⇨ 7.10

7.4

Identifiez les composés **A**, **B**, **C**, ... **S** de façon à compléter (si elles sont possibles) les réactions suivantes qui illustrent les divers comportements des amines.

a) *n*-Butylamine + HCl → **A**

b) Aniline + $CH_3CH_2—COCl$ → **B**

c) Propylamine + Iodure de méthyle (en excès) → **C**

d) **C** + AgOH → **D**

e) **D** $\xrightarrow{\Delta}$ **E** + **F**

f) Diéthylamine + $NaNO_2/HCl$ → **G**

g) Isopropylamine + $NaNO_2/HCl$ → **H**

h) Méthylamine + NaOH → **I**

i) Cyclobutylamine + $COCl_2$ → **J**

j) Ethylamine + H_2O ⇄ **K**

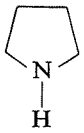
k) para-CH_3—C_6H_4—NH_2 + $NaNO_2$/HCl → **L**

l) **L** + CuC≡N → **M**

m) **L** + KI → **N**

n) **L** + $H_2O \xrightarrow{\Delta}$ **O**

o) **L** + aniline → **P**

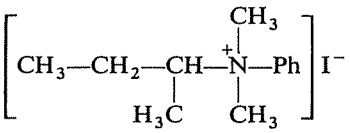
p)  + H_2SO_4 → **Q**

q) Triméthylamine + $NaNO_2$/HCl → **R**

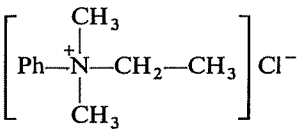
r) Diéthylamine + CH_3COCl → **S**

⇨ 7.12

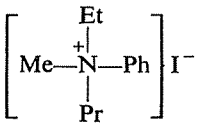
7.5 Parmi les iodures d'ammoniums quaternaires suivants, certains pourraient-ils présenter des stéréoisomères? Combien? Seraient-ils optiquement actifs?



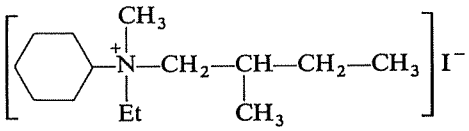
A



B



C



D

⇨ 7.14 (13)

RÉPONSES

7.6 1) **A** ou **H** (une amine n'est « aromatique » que si l'azote s'y trouve directement lié à l'un des carbones d'un cycle benzénique; **I** n'en est donc pas une).

7.1 2) **C** (trois groupes alkyles autour de l'azote).

3) **D** (le caractère tertiaire du carbone portant la fonction n'empêche pas l'amine d'être primaire, contrairement au cas des alcools).

4) **E**

5) **F**

6) **G**

7) **B**

8) **B** (effet inductif-répulsif de CH_3); **C**, **D** ou **I** (les amines aliphatiques sont plus basiques que les amines aromatiques).

9) **H** (effets inductif-attractif et, surtout, mésomère accepteur du groupe NO_2).

10) **A**, **D**, **H** ou **I** (amines primaires).

11) **B** ou **C** (la réduction d'un dérivé nitré ne peut donner qu'une amine primaire).

12) Toutes sauf **I** (l'hydrogénation d'un nitrile conduit à une amine de la forme $R—CH_2—NH_2$ ou $Ar—CH_2—NH_2$).

13) **C** (la réaction avec CH_3COCl nécessite un hydrogène sur l'azote; une amine tertiaire ne peut donc s'y prêter).

14) **D** ou **I** (amines primaires aliphatiques).

7.7
7.2

a) $C_6H_5—CH_2—NH_2$ est la base la plus forte, car c'est une amine aliphatique (NH_2 lié à un carbone saturé) et $CH_3—C_6H_4—NH_2$ est une « vraie » amine aromatique (NH_2 lié directement à un carbone d'un cycle benzénique).

Mais pouvez-vous justifier par des raisons précises cette différence de basicité entre ces deux types d'amines?

⇨ 7.9

b) L'amine secondaire est plus basique que son isomère primaire; les effets inductifs-répulsifs ajoutés de *deux* radicaux alkyles accroissent en effet la densité électronique sur l'azote plus que ne peut le faire un seul radical.

c) L'amine saturée est la plus fortement basique. Bien qu'il ne s'agisse pas d'un cycle benzénique, les raisons à invoquer sont exactement les mêmes que pour justifier la faible basicité des amines aromatiques.

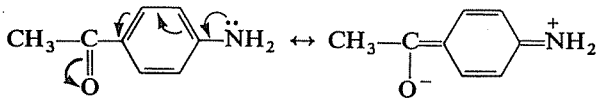
Formulez avec précision ces raisons, en les appliquant à ce cas nouveau.

⇨ 7.11

d) En appliquant encore le même type de raisonnement, on doit conclure que l'isomère méta est plus basique que l'isomère para. Attachez-vous à formuler ce raisonnement de manière précise, puis vérifiez ci-après son exactitude.

L'idée directrice doit être de *comparer*, pour chaque composé, *la stabilisation* éventuelle exercée par le substituant *dans la molécule neutre et dans son acide conjugué.*

On est ainsi amené à constater que la molécule de l'isomère para bénéficie d'une stabilisation par résonance dont ne peuvent bénéficier ni l'autre amine, ni les deux acides conjugués :



La tendance à la protonation de cette amine est donc moindre que celle de son isomère méta (énergie nécessaire plus grande).

e) L'aniline $PhNH_2$ est plus basique que la diphénylamine PhNHPh, dans laquelle la délocalisation du doublet de l'azote est étendue à deux cycles benzéniques (azote plus fortement appauvri, énergie de résonance plus importante stabilisant davantage la base).

f) Le seul facteur qui puisse être invoqué est l'effet inductif-attractif du groupe hydroxyle. Dans quel sens modifie-t-il la basicité de la fonction amine ?

⇨ 7.8

g) Cette question était, d'une certaine manière, un test : elle vous a, en effet, déjà été posée dans un chapitre précédent. Vous en êtes-vous souvenu ?

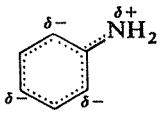
Si oui, bravo; sinon il vous reste à vous reporter à l'exercice 2.64f (réponse : 2.78f). Cet exercice comporte également la comparaison d'autres couples d'amines, et vous aurez sans doute intérêt à le revoir entièrement.

Tendant à diminuer la densité électronique sur l'azote, il diminue la basicité de la fonction amine dans l'amino-2 éthanol. **7.8** *7.7f* *7.2f*

La basicité dont il est question est l'aptitude à fixer un proton (fourni par le partenaire acide) sur le doublet libre de l'azote. Il faut donc tenter d'estimer d'une part la « disponibilité » ou la « présence » de ce doublet sur l'azote, d'autre part les conséquences énergétiques de la fixation effective du proton. **7.9** *7.7a* *7.2a*

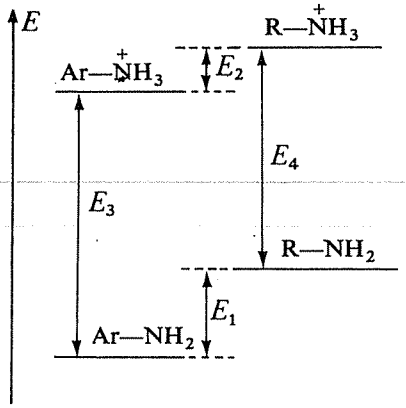
Dans les amines aromatiques, le doublet libre de l'azote est conjugué avec les électrons π du cycle, et délocalisé avec eux. Le groupe NH_2 se comporte comme mésomère-donneur et cette délocalisation se traduit donc par une diminution de la densité électronique (probabilité de présence des

électrons) sur l'azote, qui est par suite moins nucléophile. C'est une première explication de la diminution de la basicité.



D'autre part, cette délocalisation entraîne — comme toujours — une stabilisation de la molécule. Or la fixation d'un proton sur l'azote, grâce à son doublet libre, a pour conséquence d'«immobiliser» celui-ci qui devient doublet partagé assurant une liaison σ N—H.

De ce fait, une partie de l'énergie de résonance (stabilisation) de la molécule neutre est perdue dans son acide conjugué, dont la formation est donc thermodynamiquement (énergétiquement) défavorisée.



E_1 : énergie de résonance de l'amine aromatique par rapport à l'amine aliphatique.

E_2 : énergie de résonance de Ar—$\overset{+}{N}H_3$ par rapport à R—$\overset{+}{N}H_3$; E_1—E_2 : perte d'énergie de résonance par suite de l'immobilisation du doublet libre.

E_3 : énergie de formation de Ar—$\overset{+}{N}H_3$ (endothermique), à partir de Ar—NH_2.

E_4 : énergie de formation de R—$\overset{+}{N}H_3$ (endothermique), à partir de R—NH_2.

La différence positive E_3—E_4 traduit la plus grande difficulté de la protonation pour Ar—NH_2, donc sa moindre basicité.

Retournez à 7.2b) *ou* 7.7b)

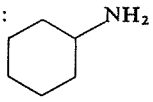
7.10
7.3

Nomenclature

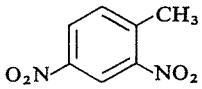
Chlorure de benzyle : $C_6H_5CH_2Cl$

N-méthylaniline : C_6H_5—NH—CH_3

Cyclohexylamine :

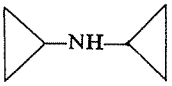


Aniline : C_6H_5—NH_2

Dinitro-2,4 toluène : 

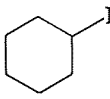
Isopropylamine : $CH_3—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—NH_2$

n-Butylamine : $CH_3CH_2CH_2CH_2—NH_2$

Dicyclopropylamine : 

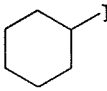
A : $C_6H_5—CH_2—\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}—C_6H_5$ (+ HCl)

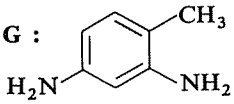
B : $CH_2{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}—CH_2—NH_2$ (Méthyl-2 amino-3 propène) (+ HCl)

C :  $NH—CH_3$ (+ HI)

D : Réaction impossible; le chlore fixé sur un cycle benzénique est très peu réactif et ne peut subir une substitution nucléophile de la part d'une amine.

E : $C_6H_5—CH_2—NH_2$ (Benzylamine)

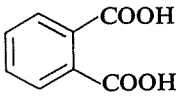
F :  NH_2 (Cyclohexylamine, ou aminocyclohexane) (+ H_2O)

G :  (Diamino-2,4 toluène)

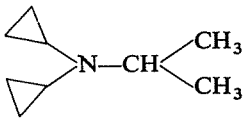
H :  $—NH_2$ (Cyclopentylamine, ou aminocyclopentane)

I : $C_6H_5—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—NH—CH_3$

J : $(CH_3)_2CH—CO—NH_2$

K : $CH_3CH_2CH_2CH_2X$; **L** :  (acide ortho-phtalique).

M : $CH_3CH_2—CO—CH_3$; **N** : $CH_3CH_2—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—NH_2$

O : Bromo-2 propane; **P** : 

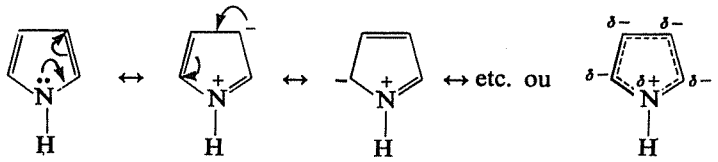
Q : $N{\equiv}C{-}(CH_2)_4{-}C{\equiv}N$; **R** : $H_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2$

S : Phénol; **T** : Nitrophénol(ortho + para);

U : Amino-2 cyclohexanol (+ amino-4 cyclohexanol).

7.11 *7.7c* *7.2c*

Dans le cycle non saturé, le doublet libre de l'azote est délocalisé



Donc :

— la densité électronique sur l'azote est diminuée,

— la protonation sur l'azote diminue l'énergie de résonance de la molécule (cf. développement de cet argument pour le cas a).

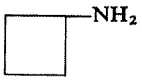
Retournez à 7.2 d) *ou* 7.7 d)

7.12 *7.4*

Nomenclature

Propylamine : $CH_3CH_2CH_2NH_2$

Diéthylamine : $CH_3CH_2{-}NH{-}CH_2CH_3$

Cyclobutylamine : 

Triméthylamine : $(CH_3)_3N$

A : $CH_3CH_2CH_2CH_2\overset{+}{N}H_3Cl^-$ (Chlorhydrate de *n*-Butylamine)

B : $CH_3CH_2{-}CO{-}NH{-}Ph$

C : $CH_3CH_2CH_2{-}\overset{+}{N}(CH_3)_3I^-$ (iodure de triméthylpropylammonium)

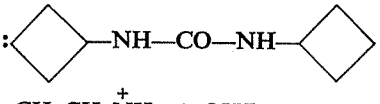
D : $CH_3CH_2CH_2{-}\overset{+}{N}(CH_3)_3OH^-$ (hydroxyde de triméthylpropylammonium)

E : $CH_3CH{=}CH_2$; **F** : $(CH_3)_3N$

G : $(CH_3CH_2)_2N{-}NO$

H : $CH_3{-}CHOH{-}CH_3$

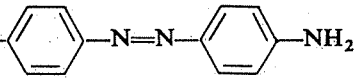
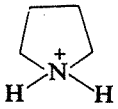
I : aucune réaction

J : 

($COCl_2$ est un double chlorure d'acide, dérivant de l'acide carbonique $O{=}C(OH)_2$, cf.4.5)

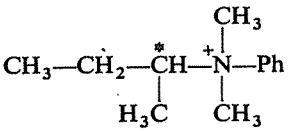
K : $CH_3CH_2\overset{+}{N}H_3 + OH^-$

L : para-$CH_3{-}C_6H_4{-}N{=}\overset{+}{N}\,Cl^-$

M : para—CH_3—C_6H_4—C≡N (+ N_2)
N : para—CH_3—C_6H_4—I (+ N_2)
O : para—CH_3—C_6H_4—OH (+ N_2)
P : CH_3—  —N=N——NH_2
Q :  , HSO_4^-
R : aucune réaction
S : $(CH_3CH_2)_2N$—$COCH_3$

Le critère est le même que pour le carbone : présence, autour de l'azote, de quatre substituants différents. *7.13 7.5 7.14*

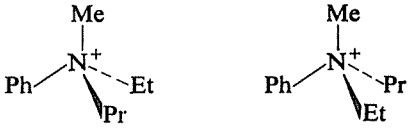
A) L'azote n'est pas asymétrique mais par contre il y a, dans l'un des radicaux hydrocarbonés, un carbone asymétrique :



Il existe donc deux énantiomères, optiquement actifs, correspondant aux deux configurations possibles de ce carbone.

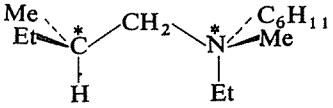
B) Pas de stéréoisomères.

C) L'azote est asymétrique et il existe donc deux énantiomères, optiquement actifs, différant par la configuration *de l'azote* :



D) Cet ion réunit la présence d'un carbone et d'un azote asymétriques. Comme dans le cas, qui vous est plus familier, de deux carbones asymétriques, il existe donc quatre stéréoisomères, formant deux paires d'énantiomères et tous optiquement actifs (pas de forme méso).

Voici l'un d'eux :



Les trois autres s'en déduisent en modifiant successivement la configuration de l'azote, celle du carbone, puis celle des deux en même temps.

7.14
7.5

Dans un sel d'ammonium quaternaire, l'azote forme quatre covalences et se trouve « isoélectronique » d'un carbone saturé (sp^3) également entouré de quatre doublets partagés. L'orientation de ces quatre liaisons est donc aussi la même que celle des liaisons de ce carbone : les quatre substituants de l'azote se trouvent aux sommets d'un tétraèdre fictif dont l'azote occuperait le centre.

STOP

Quelles conséquences peut-il en résulter, quant à l'existence de stéréoisomères ?

Les mêmes que pour le carbone : il peut exister des « azotes asymétriques » comme il y a des carbones asymétriques, et la présence d'un azote asymétrique entraîne la chiralité de l'ion, donc l'existence de deux énantiomères.

A quoi reconnaîtra-t-on qu'un azote est asymétrique ou, en d'autres termes, qu'un ammonium quaternaire est chiral ? Lorsque vous aurez répondu sur ce point, il vous sera facile de répondre aux questions posées au début.

⇨ 7.13

2e SÉRIE

7.15

Si vous lisiez les phrases suivantes dans un rapport rédigé par un chimiste chargé d'effectuer certains essais, seriez-vous surpris et les mettriez-vous en doute, ou vous paraîtraient-elles « vraisemblables » et conformes à ce que l'on peut normalement attendre ?

A) ... En faisant réagir diverses amines tertiaires avec l'iodure d'isopropyle, on a constaté que la quinuclidine réagit 700 fois plus lentement que la triéthylamine.

Quinuclidine :  Triéthylamine : $(CH_3—CH_2)_3\ddot{N}$

Une série d'essais analogues seront faits avec l'iodure de méthyle, et sans doute la différence de réactivité entre ces deux amines sera alors moindre...

⇨ 7.23

B) ... Il a été trouvé que les deux aspects de la réactivité des amines liés à l'existence d'un doublet libre : basicité selon Brönsted et nucléophilie

ou basicité selon Lewis) n'allaient pas toujours de pair. Ainsi la constante de basicité, définie comme la constante d'équilibre de la réaction

$$R{-}NH_2 + H_2O \rightleftarrows R{-}\overset{+}{N}H_3 + OH^-$$

vaut $6{,}3 . 10^{-5}$ pour la triméthylamine et $5{,}5 . 10^{-4}$ pour la triéthylamine mais la triméthylamine forme avec le triméthylbore $(CH_3)_3B$ un composé d'addition alors que la triéthylamine n'en forme pas...

⇨ 7.25

C) ... Nous avons voulu préparer le butène-2 ol-1 en traitant l'amino-1 butène-2 par le nitrite de sodium en milieu chlorhydrique, mais nous avons constaté que cette réaction conduisait à un mélange complexe. Nous avons en effet obtenu, outre l'alcool attendu, un autre alcool qui semble secondaire (spectre infrarouge), un dérivé chloré dont nous avons seulement établi la formule brute et un hydrocarbure non saturé de formule C_4H_6 ...

⇨ 7.27

7.16

Identifiez les composés **A**, **B**, **C**, ... **L** participant aux enchaînements de réactions suivants :

a) $\mathbf{A} \xrightarrow{HNO_3} \mathbf{B} \xrightarrow{Fe/HCl} \mathbf{C} \xrightarrow{NaNO_2/HCl} \mathbf{D} \xrightarrow{KCN} \mathbf{E}$

$\mathbf{A} \xrightarrow{Br_2} \mathbf{F} \xrightarrow{Mg} \mathbf{G}$

$\mathbf{E} + \mathbf{G}$ (puis H_2O) $\rightarrow \mathbf{H}$

$C_6H_5{-}CH{=}O + \mathbf{G} \rightarrow C_6H_5{-}CHOH{-}C_6H_5$

⇨ 7.24

b) $\mathbf{I}\,(C_4H_9N) \xrightarrow[\text{excès}]{CH_3I} \mathbf{J}\,(C_6H_{14}NI) \xrightarrow[\Delta]{AgOH} \mathbf{K}\,(C_6H_{13}N)$

$\mathbf{K} \xrightarrow{CH_3I} \mathbf{L}\,(C_7H_{16}NI) \xrightarrow[\Delta]{AgOH}$ Butadiène-1,3 + Triméthylamine

⇨ 7.26 (45)

7.17

Il existe deux façons de préparer du bromotoluène à partir de toluène :

1) $C_6H_5{-}CH_3 \xrightarrow{Br_2} C_6H_4\langle^{CH_3}_{Br} + HBr$

2) $C_6H_5{-}CH_3 \xrightarrow{HNO_3} C_6H_4\langle^{CH_3}_{NO_2} \xrightarrow{Fe/HCl}$

$C_6H_4\langle^{CH_3}_{NH_2} \xrightarrow[2)\ KBr]{1)\ NaNO_2/HCl} C_6H_4\langle^{CH_3}_{Br}$

Malgré sa longueur, la seconde méthode peut présenter des avantages sur la première. Considérant les points d'ébullition ci-après indiqués, en voyez-vous la raison ?

ortho-Nitrotoluène	222°	para-Nitrotoluène	238°
ortho-Bromotoluène	182°	para-Bromotoluène	185°

⇨ 7.28

7.18

Indiquez par quelle(s) réactions(s) pourraient être réalisées les transformations suivantes, toujours possibles en deux étapes au maximum :

Composé de départ	*Composé d'arrivée*
a) $CH_3CH_2CH_2OH$	$CH_3CH_2CH_2NH_2$
b) $CH_3—CO—CH_3$	$(CH_3)_2CH—NH—CH_2CH_3$
c) Propène	$CH_3CH_2CH_2NH_2$
d) Propène	$(CH_3)_2CH—NH_2$
e) $CH_3CH_2CH_2NH_2$	$CH_3CH_2CH_2—N(CH_3)_2$
f) $CH_3CH_2CH_2CH_2—C{\equiv}N$	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$
g) Toluène	$C_6H_5—CH_2NH_2$
h) Toluène	para-$CH_3—C_6H_4—NH_2$
i) $CH_3CH_2—CONH_2$	Ethanol
j) méta-Aminotoluène	méta-Iodotoluène
k) ortho-Nitrotoluène	ortho-Crésol
l) Aniline	$Ph—N{=}N—C_6H_4—NH_2$ (para)
m) $CH_3CH_2CH{=}O$	$CH_3CH_2CH_2—\overset{+}{N}(CH_3)_3Cl^-$
n) $(CH_3CH_2CH_2)_2O$	$CH_3CH_2CH_2NH_2$
o) $CH_3CH_2—C{\equiv}N$	$CH_3CH_2CH_2—NH—CO—Ph$

⇨ 7.29

7.19

Imaginez un enchaînement de réactions, aussi court que possible, permettant de réaliser les préparations suivantes.

Outre le composé de départ imposé, vous disposez de tout autre composé organique ou minéral que vous estimerez nécessaire de faire intervenir.

Rappelez-vous que des conseils pour ce genre d'exercices vous ont été donnés précédemment (3.48).

Composé de départ	*Composé d'arrivée*
a) Toluène	$Ph—CH_2CH_2NH_2$
b) Toluène	$CH_3—C_6H_4—CH(NH_2)—CH_3$ (para)
c) Aniline	Benzylamine

d) Benzène	N,N-diméthylaniline
e) Cyclohexylamine	Cyclohexène
f) Benzène	méta-Bromoaniline
g) Benzène	méta-Dibromobenzène
h) Benzène	$CH_3O—C_6H_4—Br$ (méta)
i) para-Nitroaniline	Tribromo-3,4,5 aniline
j) Toluène	acide paraiodobenzoïque
k) 	Cyclohexadiène-1,3

⇨ 7.30

7.20 Réfléchissez « en liberté » aux trois questions suivantes, en cherchant à relier les faits signalés ou rappelés et à dégager la cohérence profonde qui peut exister entre eux.

A) On peut préparer les dérivés halogénés par addition des hydracides sur un alcène, les alcools par addition de l'eau, mais on ne peut pas préparer les amines par addition de l'ammoniac sur une double liaison.

Pourquoi ? Est-ce compréhensible et en définitive logique, ou cela vous paraît-il « surprenant » ?

⇨ 7.37

B) Voyez-vous un rapport entre la faible basicité de l'aniline (en comparaison, par exemple, avec la cyclohexylamine) et la facilité avec laquelle elle peut subir des substitutions électrophiles (en comparaison avec le benzène) ?

⇨ 7.39

C) Le chauffage d'un hydroxyde d'ammonium quaternaire conduit « normalement » à un alcène et une amine tertiaire :

$$\left[R—CH_2—CH_2—\overset{+}{\underset{\underset{Me}{|}}{\overset{Me}{\overset{|}{N}}}}—Me\right]OH^- \xrightarrow{\Delta} R—CH{=}CH_2 + Me_3N + H_2O$$

Cependant, il peut se former aussi secondairement, un alcool et une amine tertiaire :

$$R_4\overset{+}{N}\,OH^- \xrightarrow{\Delta} R—OH + R_3N$$

Cette dernière réaction devient prépondérante dans le cas de $tBu—CH_2—CH_2—\overset{+}{N}(Me)_3OH^-$ (20 % d'alcène seulement) et exclusive pour $Ph—CH_2—\overset{+}{N}(Me)_3OH^-$.

Comment expliquer

— l'existence de cette double possibilité de réaction pour un même composé,

— la plus ou moins grande importance relative de ces deux réactions selon la nature de l'hydroxyde d'ammonium quaternaire?

⇨ 7.38

7.21 On dispose des informations suivantes sur un composé :

— Il contient les trois éléments C, H et N.

— Il est peu soluble dans l'eau mais très soluble dans l'acide chlorhydrique.

— Mis en présence d'iodure de méthyle en excès, puis d'hydroxyde d'argent, il donne un hydroxyde d'ammonium quaternaire dont la pyrolyse fournit de la triméthylamine et un hydrocarbure. Ce dernier décolore le brome et, traité par l'ozone puis par l'eau, donne seulement le dialdéhyde $O{=}CH{-}(CH_2)_4{-}CH{=}O$.

Peut-on, en possession de ces données, identifier ce composé?

⇨ 7.40 (42) (44)

7.22 Pour identifier une amine, on a réuni à son sujet les informations suivantes :

— Elle ne réagit pas avec le chlorure d'acétyle CH_3COCl.

— En présence d'iodure de méthyle, elle donne un iodure d'ammonium quaternaire; 24,3 g de celui-ci, traités par AgOH, donnent 23,5 g d'iodure d'argent et un hydroxyde d'ammonium quaternaire.

— La pyrolyse de cet hydroxyde d'ammonium quaternaire donne un alcène dont l'ozonolyse fournit du formaldéhyde $CH_2{=}O$ et de l'acétone $CH_3{-}CO{-}CH_3$.

Ces données vous permettent-elles de déterminer la structure de cette amine?

⇨ 7.41

RÉPONSES

7.23 **7.15A** La réaction en cause est la « quaternisation » d'une amine tertiaire, c'est-à-dire sa transformation en sel d'ammonium quaternaire :

$$R_3\ddot{N} + R'{-}I \rightarrow R_3\overset{+}{N}{-}R' + I^-$$

Il y a deux affirmations dans ce texte; la première comporte une erreur manifeste, mais la seconde est très vraisemblable.

La quinuclidine et la triéthylamine ont, électroniquement parlant, des structures extrêmement voisines et vous avez dû « sentir » que, si elles présentent une différence de réactivité, celle-ci ne peut être due qu'à des raisons stériques.

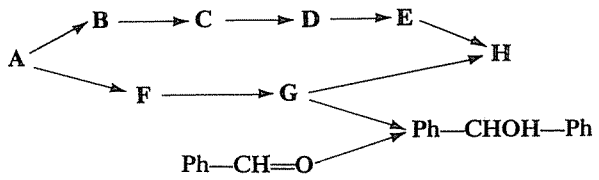
De ce point de vue, la quinuclidine est caractérisée par une structure rigide qui assure le maintien d'un espace « dégagé » autour de l'azote, alors que dans la triéthylamine les trois chaînes carbonées sont conformationnellement libres et peuvent venir encombrer le voisinage de l'azote. La quinuclidine est donc certainement *plus* réactive que la triéthylamine vis-à-vis d'un dérivé halogéné et il doit y avoir un « lapsus » dans le texte (la quinuclidine réagit effectivement 700 fois plus vite que la triéthylamine avec l'iodure d'isopropyle).

L'hypothèse que, dans une réaction analogue avec CH_3I, cette différence doit s'amoindrir est par contre tout à fait vraisemblable. Les effets stériques dus à l'encombrement autour d'un site réactionnel sont certainement d'autant moins sensibles que le réactif qui doit s'approcher est lui-même moins volumineux.

Remarque : Ces explications ne vous ont-elles rien rappelé? Cette question constituait aussi un test de la fidélité des souvenirs que vous avez pu garder des chapitres précédents... Reportez-vous éventuellement à 2.78 h, vous y trouverez les éléments qui vous permettaient de répondre ici, ainsi qu'une représentation stérique des deux molécules.

7.24
7.16a

L'ensemble des relations entre les composés **A**, ... **H** peut être schématiquement représenté ainsi :



C'est donc l'identification de **G** qui permettra d'identifier, de proche en proche, les autres composés.

La séquence **A** ... **E** (avec l'étape très caractéristique mettant en jeu le nitrite de sodium) correspond sans aucun doute à l'enchaînement

Hydrocarbure benzénique → dérivé nitré → amine → sel de diazonium → nitrile.

La séquence **A** ... **G** consiste à préparer un organomagnésien **G** après bromation directe de l'hydrocarbure benzénique.

H est donc le résultat de la réaction d'un organomagnésien sur un nitrile, et la dernière réaction permet d'identifier **G**.

G : PhMgBr	**C** : Ph—NH_2
F : PhBr	**D** : Ph$\overset{+}{N}_2Cl^-$
A : Benzène	**E** : Ph—C≡N
B : Ph—NO_2	**H** : Ph—CO—Ph

7.25 **7.15B**

Dans cette « citation », il n'y a par contre aucune anomalie; si vous avez pensé le contraire, il convient donc de reprendre votre réflexion.

Que la triéthylamine soit plus basique que la triméthylamine est simplement dû à l'influence des effets inductifs-répulsifs des radicaux éthyles, plus forts que ceux des radicaux méthyles.

Mais dans la formation d'un composé d'addition avec le triméthylbore, il intervient à nouveau un facteur stérique.

La réaction est la suivante :

$$R_3\ddot{N} + \square B(CH_3)_3 \rightarrow R_3\overset{+}{N}—\overset{-}{B}(CH_3)_3$$

Comme la protonation, la formation d'une coordinence avec le bore est d'autant plus facile que le doublet libre de l'azote est plus « présent » ou « disponible », mais le triméthylbore est beaucoup plus volumineux qu'un proton et l'accès de l'azote entouré de trois groupes éthyles lui est beaucoup plus difficile que celui de l'azote entouré de trois groupes méthyles.

7.26 **7.16b**

On effectue deux fois la quaternisation d'une amine, puis la pyrolyse de l'hydroxyde d'ammonium quaternaire correspondant. Rappelez-vous que cette pyrolyse crée une double liaison et libère une amine tertiaire.

Suivez maintenant les variations de la condensation en carbone : la première quaternisation par CH_3I apporte deux carbones; elle nécessite donc deux molécules de CH_3I et **I** doit être une amine secondaire. La première pyrolyse ne fournit qu'un seul composé organique **K**, comportant le même nombre de carbones que **J**; ceci indique que la liaison C—N rompue devait entrer dans un cycle, qui s'est ouvert. **K** doit donc avoir une structure du type CH_2=CH...$N(Me)_2$.

La seconde quaternisation ne nécessite effectivement qu'une seule molécule de CH_3I (**L** n'a qu'un carbone de plus que **K**), ce qui confirme la présence d'une fonction amine tertiaire dans **K**.

Maintenant vous êtes prêt(e) à identifier **I**, **J**, **K** et **L**, en commençant évidemment par **L**.

⇨ 7.45

Nomenclature 7.27 7.15C

Amino-1 butène-2 : $CH_3—CH=CH—CH_2NH_2$

Butène-2 ol-1 : $CH_3—CH=CH—CH_2OH$

Il n'y a rien d'invraisemblable dans ce rapport, mais si son auteur avait travaillé avec suffisamment de soin et de précision, il aurait certainement dû trouver encore un produit de plus.

La réaction que l'on a voulu effectuer est la « désamination nitreuse » de l'amino-1 butène-2 :

$$R—NH_2 \xrightarrow[HCl]{NaNO_2} R—N=\overset{+}{N}Cl^- \xrightarrow{H_2O} R—OH + N_2$$

L'hydrolyse du chlorure de diazonium comporte la formation d'un carbocation intermédiaire :

$$R—N=\overset{+}{N} \rightarrow R^+ + N\equiv N \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} R—\overset{+}{O}H_2 \rightleftarrows R—OH + H^+$$

et toutes les observations rapportées s'expliquent aisément à partir de ce schéma.

— Ce carbocation présente une structure résonnante et l'attaque nucléophile de l'eau peut se porter sur deux sites :

$$[CH_3—CH=CH—\overset{+}{C}H_2 \leftrightarrow CH_3—\overset{+}{C}H—CH=CH_2] + H_2O$$
$$\rightarrow \begin{cases} CH_3—CH=CH—CH_2OH \\ CH_3—CHOH—\dot{C}H=CH_2 \end{cases}$$

— Ce carbocation se trouve en présence d'ions Cl^- nucléophiles et il peut se former *deux* dérivés chlorés (qui peuvent aussi, du reste, résulter d'une réaction ultérieure des deux alcools avec HCl) :

$$CH_3—CH=CH—CH_2Cl \quad \text{et} \quad CH_3—CHCl—CH=CH_2$$

— Il peut enfin se stabiliser par perte d'un proton et donner du butadiène-1,3 :

$$CH_3—\overset{+}{C}H—CH=CH_2 \rightleftarrows CH_2=CH—CH=CH_2 + H^+$$

La seconde méthode peut valablement être préférée lorsqu'on souhaite disposer, à l'issue de cette préparation, d'un seul isomère (ortho ou para) du bromotoluène, à l'état aussi pur que possible. 7.28 7.17

En effet, la nitration aussi bien que la bromation directe donnent un mélange de dérivés ortho et para, mais il est plus aisé de séparer les deux dérivés nitrés par distillation ($\Delta_{Eb} = 16°$), et de poursuivre la préparation avec un seul isomère, que de séparer les deux dérivés bromés si on les obtient en mélange ($\Delta_{Eb} = 3°$).

7.29
7.18

a) $PrOH \xrightarrow[300°]{NH_3[ZnCl_2]} PrNH_2$, ou $PrOH \xrightarrow{HCl} PrCl \xrightarrow{NH_3} PrNH_2$

b) $CH_3—CO—CH_3 + CH_3—CH_2—NH_2 \xrightarrow[[Ni]]{H_2} (CH_3)_2CH—NH—CH_2—CH_3$

c) Propène $\xrightarrow{HBr,\ peroxydes} CH_3—CH_2—CH_2Br \xrightarrow[phtalimide]{NH_3\ ou} CH_3—CH_2—CH_2NH_2$

d) Propène $\xrightarrow{HBr} CH_3—CHBr—CH_3 \xrightarrow[phtalimide]{NH_3\ ou} CH_3CH(NH_2)—CH_3$

e) $PrNH_2 \xrightarrow[-HCl]{MeCl} Pr—NH—Me \xrightarrow[-HCl]{MeCl} Pr—N(Me)_2$

f) $Bu—C{\equiv}N \xrightarrow[ou\ AlLiH_4]{H_2[Ni]} Bu—CH_2—NH_2 \xrightarrow[HCl]{NaNO_2} Bu—CH_2OH + N_2$

g) Toluène $\xrightarrow{Cl_2,\ lumière} Ph—CH_2Cl \xrightarrow[phtalimide]{NH_3} Ph—CH_2NH_2$

h) Toluène $\xrightarrow{HNO_3} p\text{-}CH_3—C_6H_4—NO_2 \xrightarrow{Fe/H^+} p\text{-}CH_3—C_6H_4—NH_2$

i) $CH_3CH_2—CONH_2 \xrightarrow{NaOBr} CH_3CH_2—NH_2 + CO_2$

$\xrightarrow[HCl]{NaNO_2} CH_3CH_2OH + N_2$

j) $m\text{-}CH_3—C_6H_4—NH_2 \xrightarrow[HCl]{NaNO_2} m\text{-}CH_3—C_6H_4—\overset{+}{N}_2Cl^-$

$\xrightarrow{KI} m\text{-}CH_3—C_6H_4—I$

k) $o\text{-}CH_3—C_6H_4—NO_2 \xrightarrow{Fe/H^+} o\text{-}CH_3—C_6H_4—NH_2$

$\xrightarrow[2)\ H_2O,\ \Delta]{1)\ NaNO_2,\ HCl} o\text{-}CH_3—C_6H_4—OH$

l) $PhNH_2 \xrightarrow[HCl]{NaNO_2} Ph\overset{+}{N}_2Cl^- \xrightarrow{aniline} Ph—N{=}N—C_6H_4—NH_2$ (para)

m) $CH_3CH_2CH{=}O \xrightarrow[[Ni]]{NH_3 + H_2} CH_3CH_2CH_2NH_2$

$\xrightarrow[excès]{CH_3Cl} CH_3CH_2CH_2—\overset{+}{N}(CH_3)_3Cl^-$

n) $(CH_3CH_2CH_2)_2O \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2CH_2Br$ (2 mol.) $\xrightarrow[phtalimide]{NH_3\ ou} CH_3CH_2CH_2NH_2$

o) $CH_3CH_2—C{\equiv}N \xrightarrow{AlLiH_4} CH_3CH_2CH_2NH_2$

$\xrightarrow{C_6H_5COCl} CH_3CH_2CH_2—NH—CO—Ph$

a) Synthèse d'une amine, avec apport d'un carbone supplémentaire; la méthode la plus simple et directe passe par la synthèse préalable d'un nitrile, qui sera ensuite hydrogéné. 7.30 7.19

⇨ 7.31

b) On ne peut introduire en même temps, au cours d'une même réaction, la nouvelle chaîne latérale et la fonction amine; il faut donc évidemment mettre d'abord en place cette chaîne, puis créer la fonction amine.

Comment peut-on lier une chaîne latérale à un cycle benzénique? Cherchez à créer simultanément une fonction qui permettra l'introduction facile et sûre du groupe amine dans la position voulue.

⇨ 7.33

c) *Nomenclature :* Aniline $PhNH_2$; Benzylamine $PhCH_2NH_2$

$$PhNH_2 \xrightarrow[HCl]{NaNO_2} Ph\overset{+}{N}_2Cl^- \xrightarrow{KCN} Ph{-}C{\equiv}N \xrightarrow[\text{ou } AlLiH_4]{H_2[Ni]} Ph{-}CH_2NH_2$$

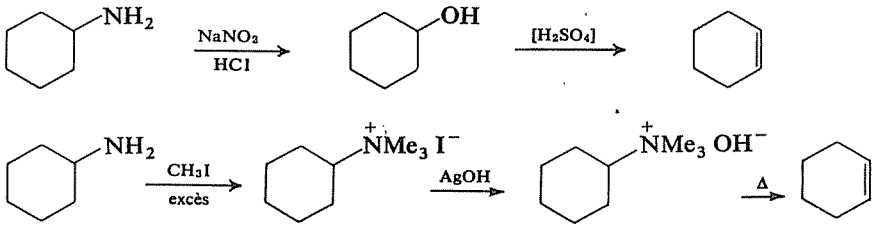
d) *Nomenclature :* N,N-diméthylaniline $Ph\text{-}N(CH_3)_2$.

La voie la plus directe consisterait à faire réagir du bromobenzène avec de la diméthylamine, mais la faible réactivité des halogènes fixés sur un cycle benzénique rend la réaction très difficile. Il faut donc passer intermédiairement par l'aniline.

STOP

$$C_6H_6 \xrightarrow{HNO_3} PhNO_2 \xrightarrow{Fe/HCl} PhNH_2 \xrightarrow{CH_3Cl} PhNHCH_3 \xrightarrow{CH_3Cl} PhN(CH_3)_2$$

e) Deux voies possibles, également valables quant au résultat :



f) Les deux groupes à introduire en position méta sont tous deux ortho/para-orienteurs; il est donc clair que la seconde substitution doit être effectuée à un stade où a été d'abord introduit un groupe méta-orienteur. Quel peut être ce groupe, sachant qu'il doit par ailleurs préparer la création de l'un des substituants définitifs.

⇨ 7.32

g) Le premier brome doit être introduit en présence d'un groupe méta-orienteur qui puisse ensuite être remplacé, sur le même carbone, par un second brome. Quelle méthode de bromation « indirecte » existe-t-il? Quels en sont les intermédiaires? A quel moment est-il judicieux d'effectuer la première bromation?

⇨ 7.34

h) Cette synthèse présente une analogie avec la précédente, compte tenu de la nécessité de préparer d'abord le métabromophénol.

$$C_6H_6 \xrightarrow{HNO_3} PhNO_2 \xrightarrow{Br_2} m\text{-Br—}C_6H_4\text{—}NO_2 \xrightarrow{Fe/HCl} m\text{-Br—}C_6H_4\text{—}NH_2$$

$$\xrightarrow[2)\ H_2O,\ \Delta]{1)\ NaNO_2,\ HCl} m\text{-Br—}C_6H_4\text{—}OH \xrightarrow[2)\ CH_3Br]{1)\ OH^-} m\text{-Br—}C_6H_4\text{—}OCH_3$$

i) Une indication pour vous mettre sur la voie, si nécessaire : le groupe NH_2 du composé final n'est pas celui qui est déjà présent dans le composé initial.

Donc le groupe NH_2 du composé final provient de la réduction du groupe NO_2 du composé initial, et le NH_2 initial a été remplacé par un brome.

⇨ 7.36

j) Le groupe —COOH doit être créé par oxydation du méthyle, et l'iode ne peut être introduit que par l'intermédiaire d'un sel de diazonium. Il ne reste qu'à déterminer l'ordre de succession des étapes.

$$Ph\text{—}CH_3 \xrightarrow{HNO_3} p\text{-}CH_3\text{—}C_6H_4\text{—}NO_2 \xrightarrow{Fe/H^+} p\text{-}CH_3\text{—}C_6H_4\text{—}NH_2$$

$$\xrightarrow{oxydation} p\text{-HOOC—}C_6H_4\text{—}NH_2 \xrightarrow[2)\ KI]{1)\ NaNO_2,\ HCl} p\text{-HOOC—}C_6H_4\text{—}I$$

k) Le mode de création de ces deux doubles liaisons est la pyrolyse d'un hydroxyde d'ammonium quaternaire; d'autre part, elles ne peuvent être créées que successivement.

⇨ 7.35

7.31
7.30a
7.19a

$$Ph\text{—}CH_3 \xrightarrow{Cl_2,\ lumière} Ph\text{—}CH_2Cl \xrightarrow{KCN} Ph\text{—}CH_2\text{—}C{\equiv}N \xrightarrow[[Ni]]{H_2} Ph\text{—}CH_2CH_2NH_2$$

7.32
7.30f
7.19f

$$C_6H_6 \xrightarrow{HNO_3} C_6H_5NO_2 \xrightarrow{Br_2} m\text{-Br—}C_6H_4\text{—}NO_2 \xrightarrow{Fe/H^+} m\text{-Br—}C_6H_4\text{—}NH_2$$

7.33
7.30b
7.19b

En principe, il y a deux possibilités :

1) $PhCH_3 \xrightarrow[AlCl_3]{CH_3CH_2Cl} p\text{-}CH_3—C_6H_4—CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{lumière}]{Cl_2}$

$p\text{-}CH_3—C_6H_4—CHCl—CH_3 \xrightarrow{NH_3} p\text{-}CH_3—C_6H_4—CH(NH_2)—CH_3$

2) $PhCH_3 \xrightarrow[AlCl_3]{CH_3COCl} p\text{-}CH_3—C_6H_4—COCH_3 \xrightarrow[[Ni]]{H_2/NH_3}$

$p\text{-}CH_3—C_6H_4—CH(NH_2)—CH_3$

TOP

Pour quelle(s) raison(s) l'une peut-elle être préférée à l'autre?

La première méthode, outre qu'elle comporte une étape de plus que la seconde, présente l'inconvénient de conduire à un mélange de deux amines : deux « positions benzyliques » sont en effet offertes à la substitution par le chlore et, s'il est vrai que le groupe $—CH_2—$ subit cette substitution préférentiellement (car secondaire), il se formera néanmoins aussi $p\text{-}ClCH_2—C_6H_4—CH_2CH_3$ et l'amine correspondante.

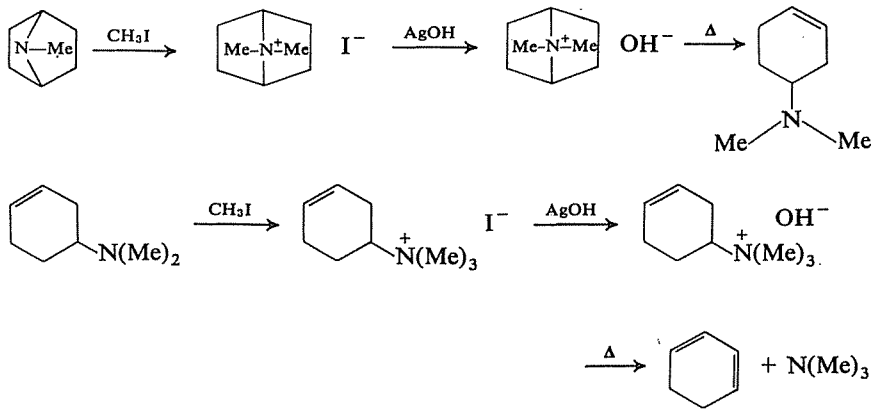
7.34
7.30g
7.19g

Il faut utiliser la bromation par action de KBr sur un sel de diazonium; les intermédiaires sont donc $ArNO_2$ et $ArNH_2$:

$C_6H_6 \xrightarrow{HNO_3} C_6H_5NO_2 \xrightarrow{Br_2} m\text{-}Br—C_6H_4—NO_2 \xrightarrow{Fe/H^+}$

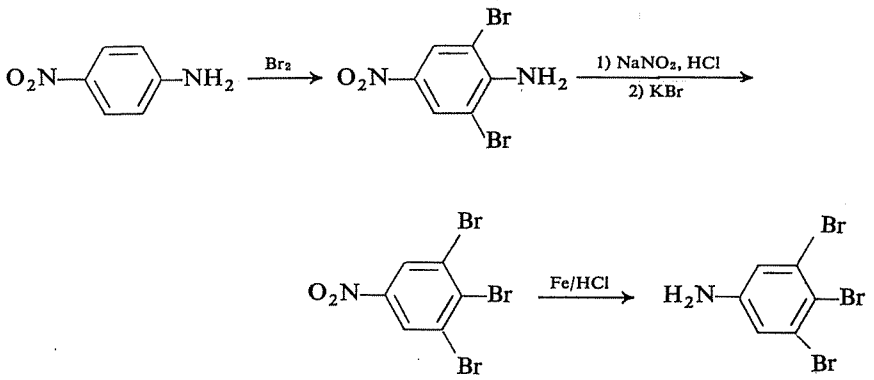
$m\text{-}Br—C_6H_4—NH_2 \xrightarrow[2)\ KBr]{1)\ NaNO_2,\ HCl} m\text{-}Br—C_6H_4—Br$

7.35
7.30k
7.19k



Les deux doubles liaisons ont tendance à se créer en position conjuguée.

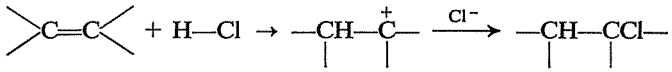
7.36
7.30i
7.19i



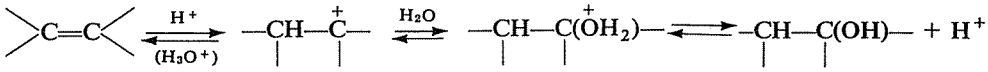
7.37
7.20A

Les additions de HCl et de H_2O sont des réactions électrophiles, comportant l'attaque initiale de la double liaison par un proton.

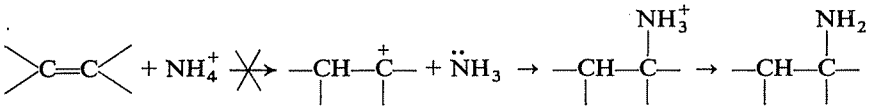
Pour HCl, il n'y a aucune difficulté : c'est un acide fort capable de protoner l'alcène malgré sa faible basicité :



Avec l'eau, les difficultés commencent : elle n'est pas un acide assez fort pour s'additionner seule et il est nécessaire de catalyser la réaction par la présence d'un acide fort; la réaction est réversible :



L'ammoniac est encore moins acide (et plus basique) que l'eau et son addition directe est donc encore moins possible. D'autre part, un acide éventuellement présent pour catalyser la réaction, comme pour l'addition de l'eau, réagira préférentiellement avec l'ammoniac et l'ion ammonium formé « gardera » son proton. En d'autres termes, l'alcène est un trop mauvais compétiteur vis-à-vis de NH_3 sur le plan de la basicité.

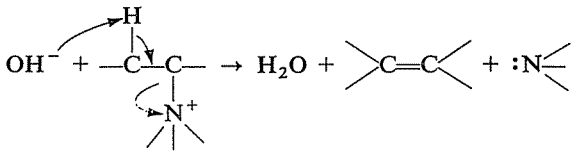


Les faits sont donc la conséquence directe de la décroissance de l'acidité dans le sens

$$HCl > H_2O > NH_3$$

Selon quel mécanisme peut s'effectuer la réaction conduisant à l'*alcène*? Quelles sont les liaisons formées et rompues? Quel est le comportement du réactif OH^- ? 7.38 7.20C

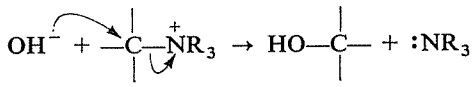
La molécule d'eau formée ne peut provenir que de l'arrachement par OH^- du proton perdu par le carbone « en β » de l'azote. La liaison $C—\overset{+}{N}$ ne peut que se rompre hétérolytiquement en laissant le doublet à l'azote. Enfin, le doublet π de la nouvelle double liaison ne peut être que celui qui a été laissé sur le carbone en β lors du départ du proton :



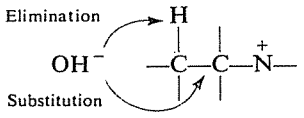
Ce schéma est exactement le même que pour une autre réaction d'élimination, que vous connaissez : la déshydrohalogénation d'un dérivé halogéné; seule la nature du « groupe partant » est modifiée.

Vous pouvez donc observer dès maintenant que la présence d'un hydrogène en β est une condition strictement nécessaire pour que la réaction soit possible.

La formation d'un *alcool* revient purement et simplement à une substitution nucléophile, dans laquelle —OH se substitue à $—\overset{+}{N}R_3$:



Il apparaît donc que la situation décrite résulte d'une compétition substitution-élimination, en présence de OH^-, *exactement semblable* à celle qui existe lors de l'attaque d'un dérivé halogéné par le même réactif (cf. 5.14), le groupe $—\overset{+}{N}R_3$ prenant ici le rôle de l'halogène.



L'absence de réaction d'élimination dans le cas de $Ph—CH_2—\overset{+}{N}Me_3$ résulte de l'absence d'hydrogène en β dans ce composé.

La prépondérance de la substitution lorsqu'il s'agit de $tBuCH_2CH_2—NMe_3$ s'explique simplement par la difficulté d'accès du réactif vers les H en β, du fait de l'encombrement créé dans leur voisinage par le groupe tertiobutyle.

7.39
7.20B

La faible basicité de l'aniline est due (cf. 7.9) à la délocalisation du doublet libre de l'azote. Si cette délocalisation appauvrit électroniquement l'azote, elle enrichit au contraire le cycle, la densité électronique totale demeurant constante dans la molécule et seule sa répartition se trouvant modifiée.

Or l'accroissement de la densité électronique du cycle (principalement sur les sommets ortho et para) est précisément responsable de l'augmentation de sa réactivité vis-à-vis des réactifs électrophiles, et de l'orientation préférentielle des substitutions.

Les deux caractères des amines rapprochés ici sont donc étroitement liés et ne sont que deux manifestations différentes d'un même état de fait : la résonance entre le cycle et le groupe NH_2, mésomère-donneur.

7.40
7.21

La présence d'azote, la solubilité dans l'acide chlorhydrique et la réaction avec l'iodure de méthyle indiquent qu'il s'agit d'une amine.

L'obtention, par pyrolyse de l'hydroxyde d'ammonium quaternaire, de triméthylamine et d'un hydrocarbure démontre que l'iodure d'ammonium quaternaire était de la forme $R—\overset{+}{N}Me_3$. En outre, la connaissance des produits d'ozonolyse de l'hydrocarbure permet de déterminer la structure de R.

Peut-on dès lors établir la structure de l'amine initiale ?

⇨ 7.42 (44)

7.41
7.22

La signification des données dont on dispose est la suivante :

— L'ozonolyse de l'alcène permet d'établir sa structure et par là même celle de R.

— La masse de l'iodure d'argent formé à partir d'une masse donnée d'iodure d'ammonium quaternaire permet de calculer la masse molaire de ce dernier (I = 127, Ag = 108).

— L'absence de réaction avec CH_3COCl (chlorure d'acide) indique la classe de l'amine (primaire, secondaire ou tertiaire).

⇨ 7.43

7.42
7.40
7.21

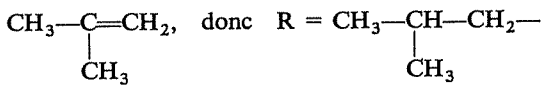
Non, car trois amines sont susceptibles de conduire au même iodure d'ammonium quaternaire en présence de CH_3I : $R—NH_2$, R—NH—Me et $R—N(Me)_2$ (il n'est pas indiqué combien de molécules d'iodure de méthyle sont consommées dans la formation de l'iodure d'ammonium quaternaire).

Il faut donc une information supplémentaire.

Si vous connaissiez, par exemple, la teneur (%) de chlore dans le chlorhydrate de cette amine, pourriez-vous lever l'indétermination ?

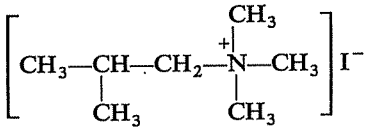
⇨ 7.44

L'alcène était 7.43 7.41 7.22

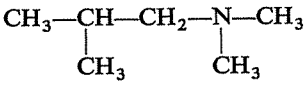


Masse molaire de l'iodure d'ammonium quaternaire : 243 (23,5 g de AgI = 0,1 mole, donc 24,3 g représentent aussi 0,1 mole de R_4NI).

Si l'on retranche de cette masse celles du groupe isobutyle, de l'azote et de l'iode, il reste 45 pour les masses ajoutées des trois autres groupes alkyles portés par l'azote. Ces trois groupes ne peuvent donc être que trois méthyles et l'halogénure d'ammonium quaternaire était donc :



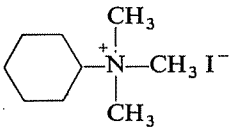
Puisque l'amine initiale est tertiaire (absence de réaction avec un chlorure d'acide), ce ne peut être que



Oui, car cette indication permettrait de calculer la masse molaire de l'amine. 7.44

Si cette teneur est 26,2 %, quelle est donc la structure de l'amine initiale ? 7.42

L'hydrocarbure éthylénique était le cyclohexène et l'iodure d'ammonium quaternaire était donc : 7.40 7.21



L'amine initiale pouvait donc être l'une des trois suivantes :

$$C_6H_{11}—NH_2, \quad C_6H_{11}—NH—CH_3, \quad C_6H_{11}—N(CH_3)_2$$

Puisque son chlorhydrate contient 26,2 % de chlore, la masse molaire de ce dernier est

$$\frac{35{,}5 \times 100}{26{,}2} = 135{,}5$$

et celle de l'amine est

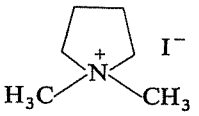
$$135{,}5 - 36{,}5 = 99$$

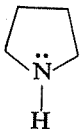
Il ne peut donc s'agir que de la cyclohexylamine ($M = 99$).

7.45
7.26
7.16b

L : $H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{+}{N}(CH_3)_3$

K : $H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}N(CH_3)_2$

J : 

I^- **I :** 

CHAPITRE 8

Aldéhydes - Cétones Acides et dérivés*

Vous êtes supposé(e) connaître

- *L'ensemble des sujets couverts par les sept premiers chapitres.*

- *L'existence et le résultat des principales réactions des aldéhydes, cétones, acides, chlorures et anhydrides d'acides, esters, amides et nitriles :*

Aldéhydes Cétones	*Additions sur le groupe carbonyle (hydrogénation catalytique et additions nucléophiles : hydrures métalliques,* RMgX, HCN, $NaHSO_3$, éthynylation). *Formation d'acétals avec les alcools.* *Formation de dérivés azotés (oximes, hydrazones, semi-carbazones).* *Formation de dérivés gem-dihalogénés* (PCl_5). *Labilité des hydrogènes en α (milieu basique) : équilibre céto-énolique, alkylation, aldolisation et cétolisation, halogénation et réaction haloforme.* *Réaction de Cannizzaro.* *Oxydation.* *Polymérisation.*
Acides	*Ionisation, acidité — Estérification — Réduction — Décarboxylation.*
Chlorures Anhydrides	*Hydrolyse — Réaction avec les alcools, les phénols, l'ammoniac et les amines — Réaction de Friedel et Crafts avec le cycle benzénique.*
Esters	*Hydrolyse et saponification — Réduction — Réaction avec les organomagnésiens.*
Amides	*Hydratation — Déshydratation.*
Nitriles	*Hydrogénation — Hydratation et hydrolyse (milieux acide et basique) — Réaction avec les organomagnésiens.*

(*) Ce chapitre recouvre la matière des chapitres 17 et 18 du *Cours de Chimie organique.*

- *Le* mécanisme *électronique des réactions suivantes :*

  Additions nucléophiles sur le groupe carbonyle.

  Réactions résultant de la labilité des H *en* α *du carbonyle.*

  Additions-éliminations sur les esters (OH^-, RMgX) *et les chlorures d'acides* (RMgX).

- *Les principales* méthodes de préparation *de ces diverses fonctions :*

Aldéhydes Cétones	*a) Communes :* *A partir d'alcools (oxydation, déshydrogénation), d'acides (Piria), d'alcènes (oxydation).* *b) Particulières à l'une des deux fonctions :* *Réduction des chlorures d'acides; action d'un organomagnésien sur l'orthoformiate d'éthyle (aldéhydes).* *Action d'un organomagnésien sur un nitrile ou un chlorure d'acide; action d'un organocadmien sur un chlorure d'acide; réaction de Friedel-Crafts avec un chlorure d'acide; hydratation d'un alcyne (cétones).*
Acides	*Oxydations diverses (alcènes, hydrocarbures benzéniques, alcools, aldéhydes, cétones) — Hydrolyse des nitriles — Réaction d'un organomagnésien avec l'anhydride carbonique — Synthèse « malonique» — Hydrolyse ou saponification des esters — Réaction haloforme.*
Chlorures	*Réaction des acides avec* PCl_3, PCl_5 *et* $SOCl_2$.
Anhydrides	*Déshydratation des acides — Réaction d'un sel sur un chlorure d'acide.*
Esters	*Réaction d'un acide, d'un chlorure d'acide ou d'un anhydride sur un alcool.*
Amides	*Réaction d'un chlorure d'acide avec l'ammoniac ou une amine — Déshydratation d'un sel d'ammonium. — Hydratation d'un nitrile.*
Nitriles	*Réaction d'un dérivé halogéné avec le cyanure de potassium — Déshydratation d'un sel d'ammonium.*

- *Les règles usuelles de* nomenclature *applicables à ces fonctions.*

Vous devez devenir capable de

- *Décrire, avec des exemples à l'appui, les principaux aspects de la réactivité des fonctions étudiées dans ce chapitre.*

- *Prévoir le résultat des réactions énumérées ci-dessus, appliquées à n'importe quel terme simple de ces fonctions.*

• *Expliquer, le cas échéant, en se référant aux mécanismes mis en jeu, les conditions de milieu nécessaires aux réactions, ou les raisons pour lesquelles une réaction ne conduit pas à un résultat escompté.*

• *Concevoir un schéma de synthèse permettant de préparer, avec des chances raisonnables de succès, un composé appartenant à l'une des fonctions déjà étudiées, à partir de matières premières données.*

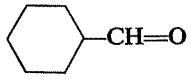
• *Mettre en pratique les règles de nomenclature, appliquées aux termes simples de chaque série.*

N.B. Dans ce chapitre, les réponses seront un peu moins détaillées, et vous serez un peu moins « conduit(e) par la main » dans votre réflexion. Vous devez, en effet, être devenu(e) capable de raisonner efficacement seul(e), et ceci permettra, en compensation, de vous proposer un plus grand nombre d'exercices.

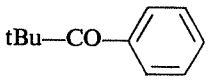
Astreignez-vous néanmoins à *chercher*, et à *penser avec méthode*, comme vous avez appris à le faire jusqu'ici.

1re SÉRIE

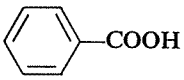
8.1 Parmi les composés ci-dessous, quels sont ceux qui répondent aux définitions qui suivent? (un même composé peut répondre à plusieurs définitions, et certaines définitions peuvent être illustrées par plusieurs composés).



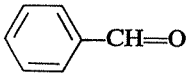
A



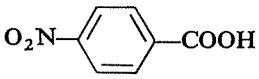
B



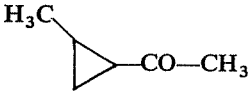
C



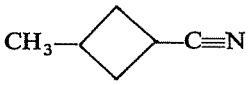
D



E



F



G

$CH_3—CO_2—CH_2CH_3$

H

$C_6H_5—COCl$

I

$(CH_3CH_2CH_2CO)_2O$

J

1) Un aldéhyde ne possédant pas d'hydrogène en α.
2) Une cétone non énolisable (c'est-à-dire pour laquelle il n'y a pas d'équilibre céto-énolique).
3) Un composé ne donnant aucune réaction particulière au contact d'une solution de soude, diluée ou concentrée.

4) Un composé qui peut s'hydrater pour donner un composé stable.
5) Un composé qui réagit avec l'eau pour s'hydrolyser.
6) Le plus acide des composés cités.
7) Un composé qui réagit avec le brome en milieu basique ($Br_2 + NaOH$, équivalant à NaOBr).
8) Un composé qui donne un précipité rouge avec la liqueur de Fehling.
9) Un composé carbonylé optiquement actif.
10) Un composé qui présente des stéréoisomères sans activité optique.

⇨ 8.9 (11)

8.2 Le groupe hydroxyle —OH est présent dans les alcools et dans les acides, mais dans ces derniers, la labilité de l'hydrogène est beaucoup plus marquée que dans les premiers.

Comment peut-on justifier cette différence de comportement ?

⇨ 8.10 (12)

8.3 L'aldéhyde benzoïque (C_6H_5—CH=O) réagit avec les cinq composés figurant dans la colonne A ci-dessous, pour donner les cinq produits indiqués dans la colonne B.

Les cinq réactifs peuvent-ils être rapprochés par un caractère commun ? Lequel ?

Dans quelles conditions de milieu pensez-vous que ces réactions soient réalisables ?

A	B
CH_3—CH=O	C_6H_5—CH=CH—CH=O
CH_3—NO_2	C_6H_5—CH=CH—NO_2
CH_3—C≡N	C_6H_5—CH=CH—C≡N
HC≡CH	C_6H_5—CHOH—C≡CH
HC≡N	C_6H_5—CHOH—C≡N

⇨ 8.13 (15)

8.4 On dispose de sept flacons, contenant chacun l'un des sept produits suivants :

C_6H_5—CH=O	CH_3—CH=O
CH_3CH_2—CHOH—CH_2CH_3	C_6H_5—CHOH—CH_2—CH=O
C_6H_5—CO—C_6H_5	CH_3—CO—CH_3
HC≡C—CH_2—CH_2OH	

Leurs étiquettes se sont malencontreusement décollées et mélangées.

Afin d'identifier le contenu de chaque flacon, on les a numérotés de 1 à 7, puis on a effectué sur chacun des produits une série d'essais qui se sont révélés soit positifs (existence d'une réaction), soit négatifs (absence de réaction).

Le tableau ci-dessous résume les résultats ainsi obtenus :

Numéro du flacon	$H_2[Ni]$ (p. atm.)	DNPH*	Liqueur de Fehling	I_2/OH^-	CH_3COCl
1	+	+	+	+	–
2	+	+	+	–	–
3	+	+	–	+	–
4	+	–	–	–	+
5	–	–	–	–	+
6	+	+	–	–	–
7	+	+	+	–	+

(*) DNPH : Dinitrophénylhydrazine $(O_2N)_2C_6H_3$—NH—NH_2.

Pouvez-vous rendre à chaque flacon son étiquette ?

⇨ 8.14 (17)

8.5

Complétez les réactions suivantes, en identifiant les composés représentés par les lettres **A**, **B**, **C**, ... (dans le second membre des réactions, ces lettres désignent toujours le produit organique principal, qui peut être accompagné de divers produits secondaires).

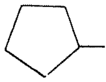
a) Propanal + $AlLiH_4$ (puis H_2O) → **A**

b) Diisopropylcétone + HCN → **B**

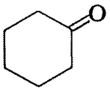
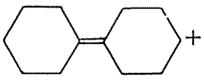
c) Benzaldéhyde + C_6H_5—NH—NH_2 → **C**

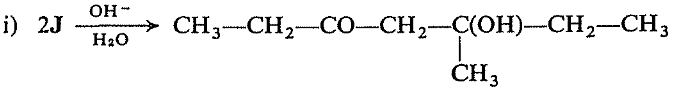
d) Diméthyl-3,3 butanone + PCl_5 → **D**

e) Diméthyl-2,2 propanal + KOH conc. → **E** + **E′**

f)  —CH=O + $KMnO_4$ $\xrightarrow{H^+}$ **F**

g) **G** + $HC(OCH_2CH_3)_3$, puis H_2O → CH_3—$CH(CH_3)$—CH_2—CH=O

h)  + **H** (puis H_2O) → **I** $\xrightarrow{[H_2SO_4]}$  + H_2O

i) 

$$2J \xrightarrow[H_2O]{OH^-} CH_3—CH_2—CO—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}(OH)—CH_2—CH_3$$

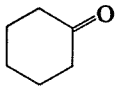
j) **Benzaldéhyde + NH_3 + H_2 $\xrightarrow{[Ni]}$ K**

k) Méthylphénylcétone $\xrightarrow[\text{pression atm.}]{H_2[Ni]}$ **L**

l) Méthylphénylcétone $\xrightarrow[\text{100 atm., }\Delta]{H_2[Ni]}$ **M**

m) Acétone + $HC{\equiv}CNa$, puis H_2O → **N**

n) Butanal + 2O $\xrightarrow{HCl}$ $CH_3CH_2CH_2CH(OCH_3)_2$

o)  + $H_2N{-}OH$ → **P**

p) Diéthylcétone + CH_3Br $\xrightarrow{OH^-}$ **Q**

q) Heptanone-4 + $KMnO_4$ conc. $\xrightarrow{H^+}$ **R** + **S**

r) Acétone + $HOCH_2{-}CH_2OH$ $\xrightarrow{HCl}$ **T**

s) $(CH_3)_2CH{-}CO{-}C(CH_3)_3 + Cl_2$ $\xrightarrow{OH^-}$ **U**

t) Propanal + Formaldéhyde $\xrightarrow{OH^-}$ **V**

u) Méthyltertiobutylcétone $\xrightarrow{I_2,\ OH^-}$ **W** + **X**

v) Acide méthyl-2 propanoïque $\xrightarrow[300°]{[MnO]}$ **Y**

w) Acide propanoïque + Acide formique $\xrightarrow[300°]{[MnO]}$ **Z**

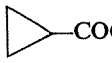
⇨ 8.16

8.6

Même exercice que le précédent, pour une autre série de réactions :

a) Dibromo-1,4 butane $\xrightarrow{NaCN}$ **A** $\xrightarrow{H_2O/H^+}$ **B**

b) Propyne $\xrightarrow{CH_3MgBr}$ **C** $\xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ CO_2}$ **D**

c)  —COCl $\xrightarrow{EtMgBr\ (-80°)}$ **E**

d) Acide benzoïque $\xrightarrow{SOCl_2}$ **F** $\xrightarrow{NH_3}$ **G**

e) Acide butanoïque + Ethanol → **H**

f) $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CO_2CH_3$ $\xrightarrow{AlLiH_4}$ **I**

g) Acide phénylacétique $\xrightarrow{PCl_3}$ **J** $\xrightarrow[[Pd]]{(H_2)}$ **K**

h)  —CO_2H $\xrightarrow[\Delta]{OH^-}$ **L**

i) $(CH_3CO)_2O + CH_3OH$ → **M** + **N**

j) Acide pentène-3 oïque $\xrightarrow{PCl_5}$ **O** $\xrightarrow[[AlCl_3]]{C_6H_6}$ **P**

k) Ph—$CO_2Et + H_2O$ ⇄ **Q** + **R**

l) Chlorure d'acétyle + H_2O → **S**

m) $CH_3{-}O{-}CO{-}CH{=}CH{-}CO{-}O{-}CH_3$ $\xrightarrow{H_2O/OH^-}$ **T**

n) $Cl—CO—CH_2—CO—Cl + 2\,U \rightarrow CH_3O—CO—CH_2—CO—OCH_3$

o)  —$CO_2Et \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ MeMgBr}$ **V**

p) $CH_3CH_2—CONH_2 + H_2O \rightarrow$ **W**

q) Bromure d'isopropyle $\xrightarrow[2)\ H_2,\ [Ni]]{1)\ KCN}$ **X**

r) para-Xylène $\xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7}$ **Y**

s) $EtO_2C—CH_2—CO_2Et \xrightarrow{Na}$ **Z** $\xrightarrow{BuBr}$ **AA** $\xrightarrow[2)\ \Delta]{1)\ H_2O}$ **AB**

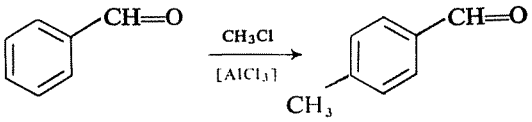
t) Propionate de sodium + **AC** $\rightarrow (CH_3CH_2CO)_2O$

u) $CH_3CH_2CO_2NH_4 \xrightarrow{-H_2O}$ **AD** $\xrightarrow{NaOBr}$ **AE**

⇨ 8.18

8.7 Les réactions suivantes vous paraissent-elles pouvoir constituer de bonnes méthodes de préparation des composés indiqués dans leurs seconds membres?

(Sont-elles possibles? Donnent-elles bien le produit attendu? Ne donnent-elles que lui? Quels sont les écueils à éviter éventuellement, et comment les éviter? ...)

a) 

b) $Ph—CO—C(CH_3)_3 \xrightarrow[2)\ Cl_2]{1)\ OH^-} Ph—CO—C(CH_3)_2—CH_2Cl$

c) $CH_3CH{=}O + CH_3CH_2CH{=}O \xrightarrow{OH^-} CH_3—CHOH—CH(CH_3)—CH{=}O$

d) $CH_3COCl + (CH_3)_3C—OH \rightarrow CH_3COO—C(CH_3)_3 + HCl$

e) $CH_3—CO—CH_2—CO_2Et \xrightarrow{AlLiH_4} CH_3—CHOH—CH_2—CO_2Et$

f) $H_2C{=}CH—CH_2—C{\equiv}N + H_2O \xrightarrow{[H^+]} H_3C—CHOH—CH_2—C{\equiv}N$

g) $2\,CH_3CH_2CH{=}O \xrightarrow{OH^-} CH_3CH_2CH_2OH + CH_3CH_2CO_2H$

h) $HOCH_2—CH_2—CH_2—CO_2Me \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ CH_3MgBr}$
$HOCH_2—CH_2—CH_2—C(OH)(CH_3)—CH_3$

⇨ 8.19 (21) (22)

8.8 Une usine, installée près d'une raffinerie de pétrole, reçoit de celle-ci du propène et n'achète par ailleurs à d'autres fournisseurs que des produits minéraux et de l'alcool méthylique.

Le catalogue alphabétique de ses fabrications est le suivant :

Acétone (A)
Acide méthacrylique $CH_2{=}C(CH_3){-}CO_2H$ (B)
Acide méthyl-3 butène-2 oïque (C)
Chloroforme $CHCl_3$ (D)
Hydroxy-2 méthyl-2 propane nitrile $(CH_3)_2C(OH){-}C{\equiv}N$ (E)
Diacétonealcool, ou Méthyl-4 pentanol-4 one-2 (F)
Diméthyl-2,6 heptanediol-2,6 one-4 (G)
Diméthyl-2,6 heptanol-4 (H)
Méthacrylate de méthyle, $CH_2{=}C(CH_3){-}CO_2CH_3$ (I)
Méthyl-4 pentanediol-2,4 (J)
Méthyl-4 pentanol-2 (K)
Méthyl-4 pentanone-2 (L)
Oxyde de mésityle, ou Méthyl-4 pentène-3 one-2 (M)
Propanol-2 (N)

Il est bien évident que ces divers produits ne sont pas fabriqués indépendamment les uns des autres, chacun à partir du propène. Etablissez donc le diagramme de ces fabrications, montrant comment ces produits peuvent être préparés les uns à partir des autres.

(Commencez par vous mettre sous les yeux l'ensemble des formules développées correspondantes, puis cherchez à grouper ces composés par « familles », notamment en considérant le nombre de leurs atomes de carbone.)

⇨ 8.20

RÉPONSES

8.9 **8.1**

1 : D. Les hydrogènes « en α » sont des hydrogènes portés par les carbones immédiatement contigus au groupe carbonyle.

2 : B. L'existence d'une forme énolique est liée à la présence d'H en α; seule B n'en a pas.

3 : B. Que donnent les autres composés dans ces conditions ?

⇨ 8.11

4 : G. Hydratation = addition d'eau; G donne successivement un amide puis un sel d'ammonium.

5 : G, H, I ou J. Hydrolyse = coupure par l'eau; ces quatre composés s'hydrolysent pour donner un acide (en ce qui concerne G, l'hydrolyse est le stade final de l'action de l'eau, qui commence par une hydratation).

6 : E. E est plus acide que C par suite de l'effet attractif de NO_2.

7 : F. Il s'agit de la réaction « haloforme » que seules les cétones de la forme $RCOCH_3$ peuvent donner.

8 : A ou D. Cette réaction est une manifestation du caractère réducteur des aldéhydes.

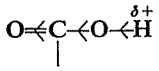
9 : F. Cette cétone comporte deux carbones asymétriques.

10 : G. Il existe de cette molécule deux isomères « cis » et « trans », possédant tous deux un plan de symétrie.

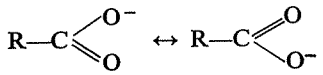
8.10 **8.2**

On peut invoquer :

— l'effet inductif-attractif du second oxygène, qui contribue à polariser davantage la liaison O—H :

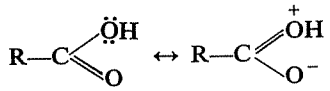


— la stabilisation de l'ion carboxylate R—COO^- par résonance :



qui favorise sa formation par départ du proton.

Mais la molécule d'acide présente *aussi* une structure résonnante :



Comment peut-on donc faire prévaloir cet argument (au demeurant exact) pour justifier l'acidité des acides carboxyliques ? Cherchez à adapter à ce cas le mode de raisonnement utilisé à propos de la basicité des amines (cf. 7.9).

⇨ 8.12

8.11 **8.9** **8.1**

A → aldol; C et E → sel; D → réaction de Cannizzaro; F → cétol; G → sel (R—C≡N → R—CO_2Na); H → saponification; I et J → sel de l'acide correspondant.

8.12 **8.10** **8.2**

La différence de comportement des alcools et des acides revient à une différence dans la position des deux équilibres de dissociation :

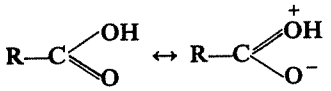
$ROH \rightleftarrows RO^- + H^+$ (K_A de l'ordre de 10^{-16} à 10^{-19})

$R—CO_2H \rightleftarrows R—CO_2^- + H^+$ (K_A de l'ordre de 10^{-5})

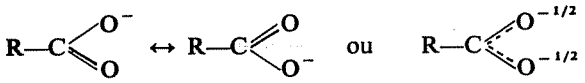
le second étant beaucoup plus déplacé vers la droite que le premier.

Or la composition d'un tel mélange en équilibre n'est pas fonction de la seule stabilité du produit formé mais de la *différence de stabilité* entre l'état initial et l'état final.

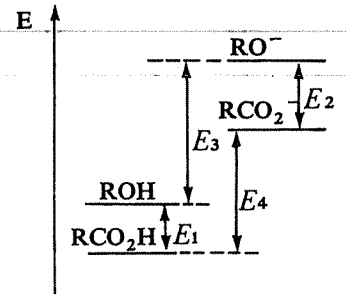
En l'occurrence, il faut donc *comparer* la stabilisation par résonance de l'acide $R—CO_2H$ et de sa base conjuguée $R—CO_2^-$. La résonance dans l'acide entraîne une « séparation de charges » (apparition de charges opposées sur deux sites distincts) :



alors que celle de l'ion carboxylate ne provoque que le déplacement de la charge négative normale de cet anion :



et de surcroît la symétire de la structure réelle augmente l'énergie de résonance.



L'ion est donc *plus stabilisé* que la molécule, de sorte que l'énergie à fournir pour la dissociation est effectivement moindre que pour un alcool.

$$E_2 > E_1, \quad \text{d'où } E_4 < E_3$$

8.13 STOP
8.3

Ces réactions ne vous sont sans doute pas toutes connues, mais la première doit vous être familière; il faut donc d'abord la reconstituer, puis chercher ensuite les analogies éventuelles présentées par les autres.

Il s'agit d'une aldolisation en milieu basique, suivie de la déshydratation de l'aldol obtenu, en milieu acide :

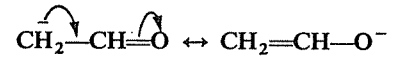
$$CH_3—CH{=}O + OH^- \rightarrow \bar{C}H_2—CH{=}O + H_2O$$

$$C_6H_5—CH{=}O + \bar{C}H_2—CH{=}O \text{ (puis } H_2O) \rightarrow C_6H_5—CHOH—CH_2—CH{=}O$$

$$C_6H_5—CHOH—CH_2—CH{=}O \xrightarrow{H^+} C_6H_5—CH{=}CH—CH{=}O + H_2O$$

La labilité de l'hydrogène en α dans l'acétaldéhyde est due à l'effet inductif de l'oxygène, mais surtout à la stabilisation par résonance du car-

banion intermédiaire :



Cherchez maintenant les analogies que peuvent présenter les autres réactifs et les autres réactions.

⇨ 8.15

8.14
8.4

Il y a diverses façons possibles de raisonner, mais on peut notamment le faire ainsi :

Les composés 1 et 3 se différencient des cinq autres par le résultat positif du test de l'iodoforme, et se différencient l'un de l'autre par l'action sur la liqueur de Fehling.

Les composés 2 et 6 se différencient des autres par l'absence simultanée de réaction avec CH_3COCl et $I_2/NaOH$; ils se différencient encore l'un de l'autre dans la réaction avec la liqueur de Fehling.

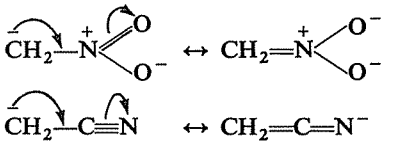
Enfin, dans le groupe des composés 4, 5 et 7, qui réagissent tous les trois avec CH_3COCl, l'un est à part du fait qu'il réagit avec la DNPH et avec la liqueur de Fehling; les deux autres, qui ne réagissent pas avec ces deux réactifs, se différencient par la réaction d'hydrogénation catalytique.

Vous devez maintenant pouvoir procéder à l'identification effective des sept produits.

⇨ 8.17

8.15
8.13
8.3

L'analogie est totale entre les trois premières, car $CH_3—NO_2$ et $CH_3—C{\equiv}N$ ont les mêmes raisons que $CH_3—CH{=}O$ de posséder un hydrogène labile et de donner un carbanion en milieu basique : effet inductif d'un groupe très attractif et résonance du carbanion :



Ces deux carbanions, comme $\bar{C}H_2—CH{=}O$, sont portés par leur caractère nucléophile à attaquer le carbone déficitaire de $Ph—CH{=}O$ et à provoquer ainsi une réaction d'addition avec création, après hydrolyse, d'un groupe hydroxyle.

L'acétylène, bien que pour des raisons différentes, possède aussi deux hydrogènes labiles, et le carbanion $HC{\equiv}C^-$ formé en milieu basique (par exemple NH_2^-) a encore le même comportement; par contre la déshydratation ultérieure est impossible (absence d'hydrogène en α du carbone portant l'hydroxyle).

HC≡N a exactement le même comportement que HC≡CH, par l'intermédiaire de l'anion cyanure $C{\equiv}N^-$, qui se forme en milieu basique.

8.16
8.5

Nomenclature

Propanal : $CH_3CH_2CH{=}O$
Diisopropylcétone : $(CH_3)_2CH{-}CO{-}CH(CH_3)_2$
Benzaldéhyde : $C_6H_5{-}CH{=}O$
Diméthyl-3,3 butanone : $(CH_3)_3C{-}CO{-}CH_3$
Diméthyl-2,2 propanal : $(CH_3)_3C{-}CH{=}O$
Méthylphénylcétone (acétophénone) : $C_6H_5{-}CO{-}CH_3$
Acétone : $CH_3{-}CO{-}CH_3$
Butanal : $CH_3CH_2CH_2CH{=}O$
Diéthylcétone : $CH_3CH_2{-}CO{-}CH_2CH_3$
Heptanone-4 : $CH_3CH_2CH_2{-}CO{-}CH_2CH_2CH_3$
Formaldéhyde : $H_2C{=}O$
Méthyltertiobutylcétone ≡ Diméthyl-3,3 butanone
Acide méthyl-2 propanoïque : $(CH_3)_2CH{-}CO_2H$
Acide propanoïque : CH_3CH_2COOH
Acide formique : HCOOH.

a) **A** : $CH_3CH_2CH_2OH$, Propanol-1

b) **B** : $CH_3{-}\underset{\underset{H_3C}{|}}{CH}{-}\underset{\underset{CN}{|}}{C(OH)}{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH_3$ (Cyanhydrine)

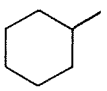
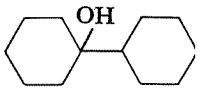
c) **C** : $C_6H_5{-}CH{=}N{-}NH{-}C_6H_5$ (Phénylhydrazone)

d) **D** : $(CH_3)_3C{-}CCl_2{-}CH_3$, Dichloro-2,2 diméthyl-3,3 butane

e) **E** : $(CH_3)_3{-}CH_2OH$, Diméthyl-2,2 propanol-1 ;
E' : $(CH_3)_3C{-}CO_2H$, Acide diméthyl-2,2 propanoïque, ou triméthylacétique

f) **F** : cyclo—C_5H_9—COOH, Acide cyclopentanecarboxylique

g) **G** : $CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_2MgX$

h) **H** :  MgBr, Bromure de cyclohexylmagnésium ; **I** : 

i) **J** : $CH_3CH_2{-}CO{-}CH_3$, butanone ou méthyléthylcétone

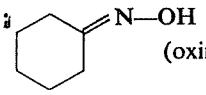
j) **K** : $C_6H_5{-}CH_2NH_2$, Benzylamine

k) **L** : $C_6H_5{-}CHOH{-}CH_3$, Phényl-1 éthanol

l) **M** : cyclo—C_6H_{11}—CHOH—CH_3, Cyclohexyl-1 éthanol

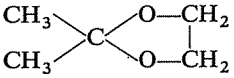
m) **N** : $CH_3{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C(OH)}{-}C{\equiv}CH$, Méthyl-2 butyne-3 ol-2

n) **O** : CH_3OH, Alcool méthylique ou Méthanol

o) **P** : 
(oxime de la cyclohexanone)

p) **Q** : $CH_3CH_2—CO—CH(CH_3)—CH_3$, Méthyl-2 pentanone-3, ou Ethylisopropylcétone

q) **R** : $CH_3CH_2CH_2COOH$, acide butanoïque;
S : CH_3CH_2COOH, acide propanoïque

r) **T** :  (acétal cyclique)

s) **U** : $(CH_3)_2CCl—CO—tBu$, Chloro-2 triméthyl-2,4,4 pentanone-3

t) **V** : $CH_3—CH(CH=O)—CH_2OH$ (aldol)

u) **W** : $tBu—COOH$, acide diméthyl-2,2 propanoïque; **X** : CHI_3, iodoforme

v) **Y** : $(CH_3)_2CH—CO—CH(CH_3)_2$, Diméthyl-2,4 pentanone-3, ou diisopropylcétone

w) **Z** : $CH_3CH_2CH=O$, propanal

Signification des tests : **8.17**

$H_2[Ni]$: présence d'une insaturation, C=C ou C=O.

DNPH : présence d'un groupe carbonyle, aldéhyde ou cétone. **8.14**

Liqueur de Fehling : aldéhyde. **8.4**

I_2/OH^- (test iodoforme) : présence d'un groupe $—COCH_3$, acétaldéhyde et cétones de la forme $RCOCH_3$.

STOP

CH_3COCl : présence d'une fonction alcool (estérification).

1 : $CH_3—CH=O$
2 : $C_6H_5—CH=O$
3 : $CH_3—CO—CH_3$
4 : $HC\equiv C—CH_2—CH_2OH$
5 : $Et—CHOH—Et$
6 : $C_6H_5—CO—C_6H_5$
7 : $C_6H_5—CHOH—CH_2—CH=O$

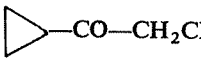
Nomenclature **8.18**

Dibromo-1,4 butane : $BrCH_2—CH_2—CH_2—CH_2Br$ **8.6**
Propyne : $CH_3—C\equiv CH$
Acide benzoïque : $C_6H_5—COOH$
Acide butanoïque : $CH_3CH_2CH_2COOH$
Acide phénylacétique : $C_6H_5—CH_2—COOH$
Acide pentène-3 oïque : $CH_3—CH=CH—CH_2—COOH$
Chlorure d'acétyle : CH_3COCl

Bromure d'isopropyle : $CH_3—CHBr—CH_3$
para-Xylène : para-$CH_3—C_6H_4—CH_3$
Propionate de sodium : CH_3CH_2COONa

a) **A** : $N{\equiv}C—(CH_2)_4—C{\equiv}N$;
B : $HOOC—(CH_2)_4—COOH$, acide adipique

b) **C** : $CH_3—C{\equiv}C—MgBr$; **D** : $CH_3—C{\equiv}C—COOH$

c) **E** :  —$CO—CH_2CH_3$, Ethylcyclopropylcétone

d) **F** : $C_6H_5—COCl$, chlorure de benzoyle;
G : $C_6H_5—CONH_2$, benzamide

e) **H** : $CH_3CH_2CH_2—CO—O—CH_2CH_3$, butanoate d'éthyle

f) **I** : $CH_2{=}CH—CH_2—CH_2OH$ (+ CH_3OH)

g) **J** : $C_6H_5—CH_2—COCl$; **K** : $C_6H_5—CH_2—CH{=}O$

h) **L** : Cyclopentane

i) **M** : $CH_3—CO_2CH_3$, acétate de méthyle; **N** : $CH_3—COOH$

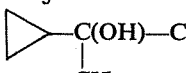
j) **O** : $CH_3CH{=}CHCH_2COCl$; **P** : $C_6H_5—CO—CH_2CH{=}CHCH_3$

k) **Q** : Ph—COOH, acide benzoïque; **R** : EtOH

l) **S** : $CH_3—COOH$

m) **T** : HOOC—CH=CH—COOH (sous la forme de son sel)

n) **U** : CH_3OH

o) **V** :  —C(OH)—CH_3
|
CH_3

p) **W** : $CH_3CH_2—COONH_4$

q) **X** : $CH_3—CH—CH_2—NH_2$
|
CH_3

r) **Y** : para—HOOC—C_6H_4—COOH, acide téréphtalique

s) **Z** : $EtO_2C—CHNa—CO_2Et$; **AA** : $EtO_2C—CH—CO_2Et$;
|
Bu

AB : $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$

t) **AC** : CH_3CH_2COCl, chlorure de propanoyle

u) **AD** : $CH_3CH_2CONH_2$; **AE** : $CH_3CH_2NH_2$

8.19 **8.7** STOP

D'abord une réponse générale, pour vous permettre de reconsidérer éventuellement la vôtre : aucune des réactions indiquées n'est exempte de difficultés, d'incertitude quant au résultat et de risques de rendement médiocre.

a) Le groupe —CH=O étant « méta-orienteur », cette réaction donnerait en fait très peu de dérivé para. Il faut donc plutôt chercher à créer une fonction aldéhyde en présence d'un groupe méthyle déjà en place.

⇨ 8.21

b) Seuls les hydrogènes en α d'un groupe carbonyle, et non en β, peuvent être substitués par un halogène en milieu basique. La cétone Ph—CO—tBu, sans hydrogène en α, ne peut donc se chlorer dans ces conditions.

En provoquant une réaction radicalaire (température, lumière) cette substitution pourrait se produire, comme sur n'importe quel carbone saturé, mais ici la réaction se compliquera d'une addition sur le cycle benzénique.

c) La réaction est possible, mais on obtiendra un mélange de quatre aldols. Pouvez-vous écrire la formule des trois autres?

⇨ 8.22

d) Cette réaction met en jeu la mobilité de l'hydrogène fonctionnel d'un alcool tertiaire, qui est faible alors que celle du groupe OH est grande. Il se formera plutôt tBuCl et CH_3COOH.

e) La fonction ester a toutes chances d'être également réduite; on obtiendra donc aussi CH_3—CHOH—CH_2—CH_2OH et CH_3—CH_2OH.

f) La fonction nitrile réagira également avec l'eau, pour donner CH_3—CHOH—CH_2—COOH.

g) La réaction tentée est une réaction de Cannizzaro; elle est possible mais lorsqu'il y a un (ou deux) hydrogène en α l'aldolisation est prépondérante.

h) La réaction est possible, mais la présence d'une fonction alcool va consommer une molécule d'organomagnésien avec formation d'un alcoolate qui, lors de l'hydrolyse, redonnera une fonction alcool.

Pour avoir un bon rendement, il faut donc faire réagir au minimum trois molécules d'organomagnésien avec une seule de l'hydroxyester.

Nomenclature **8.20** **8.8**

A : CH_3COCH_3

C : $(CH_3)_2C{=}CH{-}COOH$

F : $(CH_3)_2C(OH){-}CH_2{-}CO{-}CH_3$

G : $(CH_3)_2\underset{\underset{OH}{|}}{C}{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}\underset{\underset{OH}{|}}{C}(CH_3)_2$

H : $(CH_3)_2CH{-}CH_2{-}CHOH{-}CH_2{-}CH(CH_3)_2$

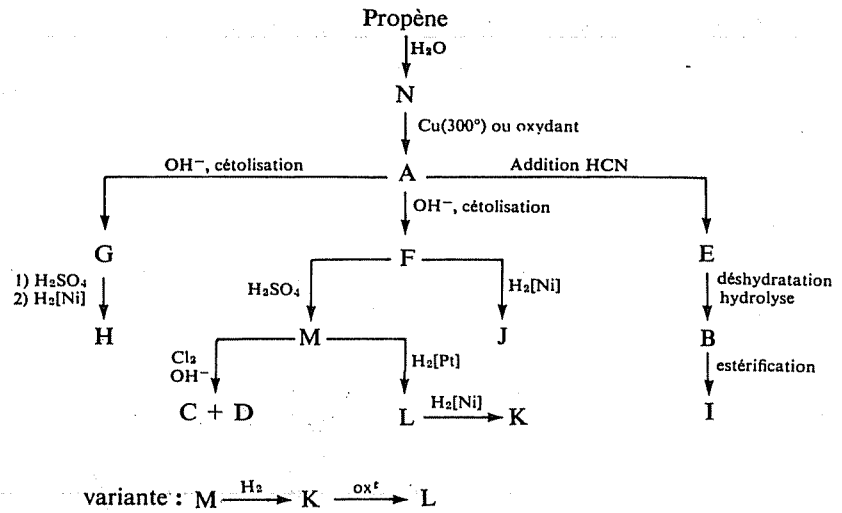
J : $(CH_3)_2\underset{\underset{OH}{|}}{C}{-}CH_2{-}CHOH{-}CH_3$

K : $(CH_3)_2CH{-}CH_2{-}CHOH{-}CH_3$

L : $(CH_3)_2CH{-}CH_2{-}CO{-}CH_3$

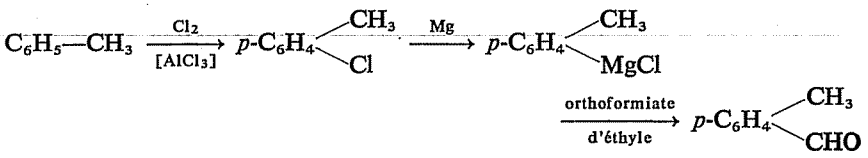
M : $(CH_3)_2C{=}CH{-}CO{-}CH_3$

N : $CH_3{-}CHOH{-}CH_3$



Réactifs minéraux : KOH (en fait souvent $Ca(OH)_2$, moins coûteuse), HCN, Cu, H_2, Cl_2, H_2SO_4, catalyseurs d'hydrogénation.

8.21
8.19
8.7



8.22
8.19
8.7

CH_3—CHOH—CH_2—CH=O (éthanal condensé sur lui-même)

CH_3—CH_2—CH(OH)—CH(CH_3)—CH=O (propanal condensé sur lui-même)

CH_3—CH_2—CHOH—CH_2—CH=O (carbanion de l'éthanal condensé sur le propanal)

L'aldol attendu résulterait de l'addition du carbanion du propanal sur l'éthanal.

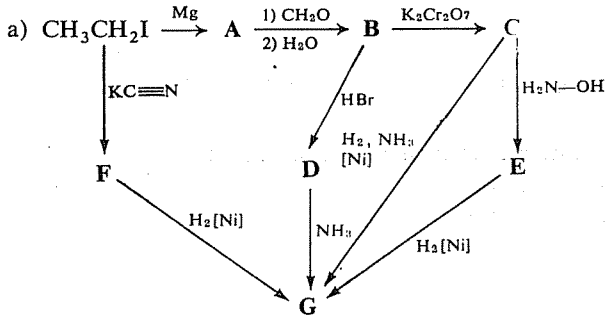
2e SÉRIE

8.23 Identifiez les composés intervenant dans les enchaînements de réactions ci-après, et représentés par les lettres A, B, C, ...

Attention : les réponses vous seront maintenant données de façon plus succincte et surtout plus directe; ayez donc le souci de réfléchir avec méthode

et n'essayez pas de « deviner ». Le mieux est d'*écrire* toutes les réactions avant de procéder à une vérification.

a)



⇨ 8.32

b) $HC{\equiv}CH \xrightarrow{NaNH_2} \mathbf{H} \xrightarrow{CH_3Br} \mathbf{I} \xrightarrow[{[Hg^{++}]}]{H_2O} \mathbf{J}$

$\mathbf{H} + \mathbf{J}\,(\text{puis } H_2O) \rightarrow \mathbf{K} \xrightarrow{H^+} \mathbf{L} + H_2O$

$\mathbf{L} + H_2[Pd] \rightarrow \mathbf{M}$

⇨ 8.34

c) $\mathbf{N} \xrightarrow{Fe/HCl} \mathbf{O} \xrightarrow[HCl]{NaNO_2} \mathbf{P} \xrightarrow{KCN} \mathbf{Q} \xrightarrow[H^+]{H_2O} \mathbf{R}$

$\mathbf{R} \xrightarrow{PCl_5} \mathbf{S} \xrightarrow{NaOH} \mathbf{T}$

$\mathbf{S} + \mathbf{T} \rightarrow \mathbf{U} + NaCl$

$\mathbf{S} + CH_3OH \rightarrow C_6H_5{-}CO_2CH_3 + HCl$

⇨ 8.36

d) $\mathbf{V} + Na \rightarrow \mathbf{W} + 1/2\,H_2$

$\mathbf{W} + CH_3CH_2CH_2Br \rightarrow \mathbf{X} + Br^-$

$\mathbf{X} \xrightarrow{H_2O/OH^-} \mathbf{Y} + 2\,EtOH$

$\mathbf{Y} \xrightarrow{HCl} \mathbf{Z} + 2\,NaCl$

$\mathbf{Z} \xrightarrow{\Delta} CH_3CH_2CH_2CH_2COOH + CO_2$

⇨ 8.33

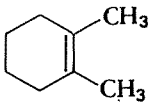
e) $\mathbf{AA} + Mg \rightarrow \mathbf{AB}$

$\mathbf{AC} + OH^- \rightarrow \mathbf{AD} + H_2O$

$\mathbf{AD} + \mathbf{AA} \rightarrow \mathbf{AE} + I^-$

$\mathbf{AE} + \mathbf{AB}\,(H_2O) \rightarrow \mathbf{AF} + IMgOH$

$\mathbf{AF} \xrightarrow{H_2SO_4}$



⇨ 8.35

f) $\mathbf{AG} \xrightarrow{PCl_3} \mathbf{AH} \xrightarrow{NH_3} \mathbf{AI} \xrightarrow{NaOBr} \mathbf{AJ} + CO_2$

$\mathbf{AJ} \xrightarrow[HCl]{NaNO_2} \mathbf{AK} \xrightarrow{PCl_3} \mathbf{AL} \xrightarrow[2)\,H_2O]{1)\,KCN} \mathbf{AG}$

$$\mathbf{AG} \xrightarrow{NH_3} \mathbf{AM} \xrightarrow{-H_2O} \mathbf{AI}$$

$$\mathbf{AG} \xrightarrow{NaOH,\ \Delta} \text{Ethane} + Na_2CO_3$$

⇨ 8.37

8.24

Identifiez les composés **A**, **B**, **C**, ... intervenant dans les enchaînements de réactions suivants.

Rappel : *Raisonnez* et *réfléchissez*, comme vous avez appris à le faire au cours des chapitres précédents pour ce genre d'exercice, avant de vous reporter aux réponses (cf. conseils donnés en 3.41).

a) $\mathbf{A} + HC{\equiv}N \rightarrow \mathbf{B} \xrightarrow[H^+]{H_2O} \mathbf{C} + NH_4^+$

$$\mathbf{C} \xrightarrow{H_2SO_4} \mathbf{D} + H_2O$$

$$\mathbf{D} \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ O_3} O{=}CH{-}(CH_2)_4{-}CO{-}CO_2H$$

$$\mathbf{B} \xrightarrow{H_2SO_4} \mathbf{E} + H_2O$$

$$\mathbf{E} \xrightarrow[[Ni]]{H_2} \mathbf{F} \xrightarrow[H^+]{NaNO_2} \mathbf{G} + N_2$$

⇨ 8.38

b) $\mathbf{H} \xrightarrow{KCN} \mathbf{I} \xrightarrow[H^+]{H_2O} \mathbf{J} \xrightarrow{SOCl_2} \mathbf{K}$

$$\mathbf{I} \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ PhMgBr} \mathbf{L} \xrightarrow{AlLiH_4} \mathbf{M} \xrightarrow{H_2SO_4} Ph{-}CH{=}CH{-}Ph + H_2O$$

$$\mathbf{I} \xrightarrow[[Ni]]{H_2} \mathbf{N}$$

$$\mathbf{N} + \mathbf{K} \rightarrow \mathbf{O} + HCl$$

⇨ 8.40

c) $CH_3{-}CHOH{-}CH_2{-}CH{=}O \underset{HCl}{\overset{CH_3OH}{\rightleftharpoons}} \mathbf{P}\ (C_6H_{14}O_3) + H_2O$

$$\mathbf{P} \xrightarrow{K_2Cr_2O_7} \mathbf{Q}\,(C_6H_{12}O_3) + H_2O$$

$$\mathbf{Q} \underset{[H^+]}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} \mathbf{R}\,(C_4H_6O) + 2\ CH_3OH$$

⇨ 8.39 (41)

8.25

Proposez une méthode permettant de préparer chacun des composés suivants à partir du propanal $CH_3CH_2CH{=}O$, sans faire intervenir d'autres composés organiques.

a) $CH_3CH_2CH_2Cl$
b) $CH_3{-}CHCl{-}CH_3$
c) $CH_3{-}CHCl{-}CH_2Cl$
d) $CH_3CH_2CHCl_2$
e) $CH_3{-}CCl_2{-}CH_3$
f) $CH_3CH_2{-}CO{-}CH_2CH_3$
g) $CH_3CH_2{-}CO_2{-}CH_2CH_2CH_3$
h) $CH_3CH_2{-}CHOH{-}CH_2CH_2CH_3$
i) $CH_3{-}CH{=}CH{-}C(CH_3){=}CH_2$
j) $CH_3CH_2{-}CO{-}NH{-}CH_2CH_2CH_3$

⇨ 8.43

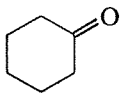
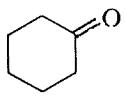
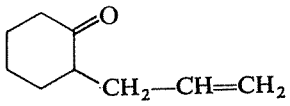
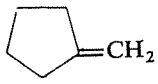
8.26 Comment pourrait-on effectuer la préparation des composés suivants, à partir de l'acétophénone $C_6H_5—CO—CH_3$ et de tout autre composé organique ou minéral éventuellement nécessaire ?

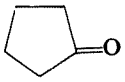
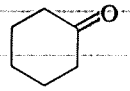
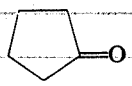
a) $C_6H_5—C(CH_3)(OH)—CH_2CH_3$
b) $C_6H_5—COOH$
c) $C_6H_5—CO—CH_2CH_3$
d) $C_6H_5—CH=CH_2$
e) $C_6H_5—CH(CH_3)—C\equiv N$
f) $C_6H_5—C(=CH_2)—C_6H_5$
g) $C_6H_5—CO—CH_2CH_2OH$
h) $C_6H_5—CO—NH—C_6H_5$
i) $C_6H_5—C(CH_3)=CH—CO—C_6H_5$
j) $C_6H_5—CH(CH_3)—CH_2—CHOH—C_6H_5$
k) $C_6H_5—CH_2CH_3$

⇨ 8.42

8.27 Imaginez un enchaînement de réactions, aussi court que possible, permettant de préparer chacun des composés de la colonne de droite en utilisant, entre autres matières premières, le composé indiqué dans la colonne de gauche.

Avez-vous bien acquis la méthode de raisonnement qui vous a été recommandée (cf. 3.48) *? Vous êtes supposé(e) devenu(e) capable de raisonner seul(e) et, pour chaque synthèse, vous ne trouverez au paragraphe 8.44 que la réponse, sans commentaires.*

Composé de départ	*Composé d'arrivée*
a) $CH_3CH_2CH_2—CO_2CH_3$	$CH_3CH_2CH_2CH=O$
b) CH_3CH_2COOH	$CH_3CH_2—CO—CH_3$
c) CH_3CH_2COOH	$CH_3CH_2—C(CH_3)(OH)—CH_3$
d) $(CH_3)_3C—CO—CH_3$	$(CH_3)_3C—C\equiv CH$
e) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	$CH_3CH_2CH=O$
f) 	$O=CH—(CH_2)_4—CH=O$
g) 	
h) 	

i) $CH_3—CO—CH_3$	$CH_2{=}CH—CO—CH_3$
j) $CH_3CH_2—CO—CH_2CH_3$	$(CH_3)_3C—CO—C(CH_3)_3$
k) $CH_3CH_2CH{=}O$	$(CH_3)_2CH—CO—CH_2CH_3$
l) $CH_3CH_2CH_2COOH$	n-C_5H_{11}—COOH
m) $HC{\equiv}CH$	$CH_3—CO—CH_3$
n) $C_6H_5—CH_3$	para-$CH_3—C_6H_4$—COOH
o) $C_6H_5—CH_3$	méta-Cl—C_6H_4—COOH
p) $C_6H_5—CH_3$	para-Cl—C_6H_4—COOH
q) $C_6H_5—CH_3$	$C_6H_5—CH_2COOH$
r) $CH_3CH_2CH_2—C{\equiv}CH$	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH{=}O$
s) $CH_3CH_2CH_2—CO—CH_3$	$CH_3CH_2CH_2COOH$
t) $CH_3CH_2CH_2—CO—CH_3$	CH_3CH_2COOH
u) $C_6H_5—NH_2$	$C_6H_5—COOH$
v) $C_6H_{11}—NH_2$	$C_6H_{11}—COOH$
w) $C_6H_5—COOH$	$C_6H_5—NH_2$
x) $HOOC—(CH_2)_4—COOH$	
y) 	

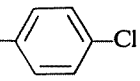
⇨ 8.44

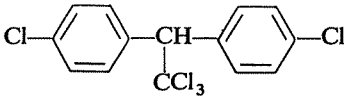
8.28 Recherchez les analogies de comportement du propyne et de l'acétone en milieu basique (il ne s'agit pas seulement de la réaction initiale entre la base et la molécule considérée, mais aussi du comportement ultérieur de l'intermédiaire qui en résulte).

⇨ 8.47 (49)

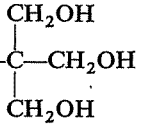
8.29 Voici trois réactions réellement possibles :

A) $ClCH_2—CH_2—CH_2—CO—CH_3 + OH^- \rightarrow$  $—CO—CH_3 + H_2O + Cl^-$

B) $CCl_3—CH{=}O + C_6H_5Cl \xrightarrow{H^+} CCl_3—CHOH—$  $—Cl \xrightarrow[H^+]{C_6H_5Cl}$



(D.D.T.)

C) $CH_3—CH{=}O + 4\,CH_2{=}O \xrightarrow[H_2O]{Ca(OH)_2}$ 

(Pentaérythritol)

Pour chacune de ces réactions, un mécanisme logiquement construit à partir de vos connaissances actuelles peut être proposé. Cherchez donc à établir une hypothèse raisonnable quant à ces mécanismes, en vous interrogeant simplement, d'étapes en étapes, sur « ce qui peut logiquement se passer ».

⇨ 8.48

8.30

A) Si vous lisez dans une publication scientifique qu'à la suite d'une réaction un chimiste a isolé une méthylcyclohexanone, pouvez-vous déterminer la structure exacte de ce composé ?

Si vous apprenez plus loin que cette cétone a été trouvée optiquement active, êtes-vous mieux renseigné(e) sur sa structure ?

Enfin, s'il a pu être observé qu'en milieu basique cette cétone se racémise rapidement, ce nouveau renseignement vous apporte-t-il une information supplémentaire utile ?

⇨ 8.55

B) Les deux cétones I et II ci-dessous sont chirales (présence d'un carbone asymétrique). Si on met en milieu basique un énantiomère pur de I (dextrogyre ou lévogyre), on observe une diminution dans le temps du pouvoir rotatoire, qui finit par s'annuler.

Au contraire, dans les mêmes conditions, un énantiomère pur de II conserve son pouvoir rotatoire.

Comment cette différence de comportement peut-elle s'expliquer ?

I $Ph—CO—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CH_2CH_3$ II $Ph—CO—\underset{\underset{CH_3}{|}}{C(Ph)}—CH_2CH_3$

⇨ 8.53

8.31

On dispose, sur deux composés, des informations ci-après. Permettent-elles de déterminer de façon certaine leur structure ?

A) Pour neutraliser 0,1 g d'un acide mis en solution, il faut 19,2 ml d'une solution de soude décinormale; cet acide donne d'autre part avec l'alcool éthylique un ester de formule brute $C_7H_{12}O_4$.

⇨ 8.56

B) 1,754 g d'un ester ont été traités à l'ébullition par 100 ml de potasse N/5, pendant un temps suffisant pour que la réaction soit complète. La solution obtenue, encore basique, est neutralisée exactement par addition de 28 ml d'acide sulfurique N/10.

D'autre part, l'alcool formé a été oxydé et le composé obtenu a donné une oxime contenant 19,2 % d'azote.

⇨ 8.57

RÉPONSES

8.32
8.23a

A : CH_3CH_2MgI D : $CH_3CH_2CH_2Br$ G : $CH_3CH_2CH_2NH_2$

B : $CH_3CH_2CH_2OH$ E : $CH_3CH_2CH{=}NOH$

C : $CH_3CH_2CH{=}O$ F : $CH_3CH_2C{\equiv}N$

8.33
8.23d

Formation d'un acide avec gain de deux carbones, dégagement de CO_2 : vous avez certainement reconnu une « synthèse malonique ».

V : $EtO_2C{-}CH_2{-}CO_2Et$ Y : $CH_3CH_2CH_2{-}CH(CO_2Na)_2$

W : $EtO_2C{-}CHNa{-}CO_2Et$ Z : $CH_3CH_2CH_2{-}CH(COOH)_2$

X : $CH_3CH_2CH_2{-}CH(CO_2Et)_2$

8.34
8.23b

H : $HC{\equiv}CNa$ K : $(CH_3)_2C(OH){-}C{\equiv}CH$ M : $CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$ (Isoprène)

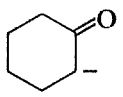
I : $CH_3C{\equiv}CH$

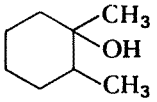
J : CH_3COCH_3 L : $CH_2{=}C(CH_3){-}C{\equiv}CH$

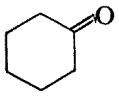
8.35
8.23e

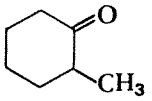
AA : CH_3I

AB : CH_3MgI

AD : 

AF : 

AC : 

AE : 

8.36
8.23c

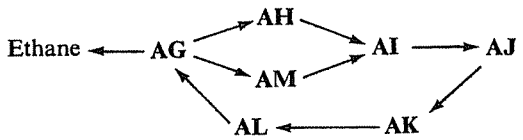
Vous devez avoir maintenant suffisamment de « coup d'œil » pour avoir compris immédiatement que la séquence **N → R** représente la synthèse d'un acide benzénique Ar—COOH à partir d'un dérivé nitré Ar—NO_2 ; donc **S** est un chlorure d'acide, **T** un sel et **U** un anhydride.

N : $Ph{-}NO_2$ Q : $Ph{-}C{\equiv}N$ T : $Ph{-}CO_2Na$

O : $Ph{-}NH_2$ R : $Ph{-}COOH$ U : $(Ph{-}CO)_2O$

P : $Ph{-}\overset{+}{N}_2Cl^-$ S : $Ph{-}COCl$

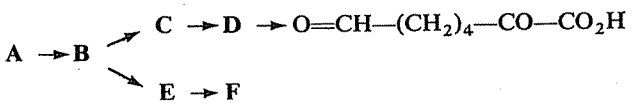
8.37
8.23f

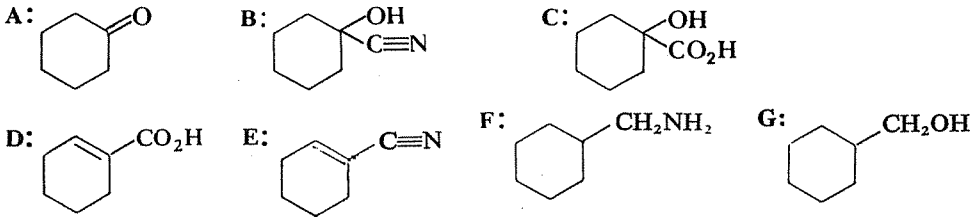


Il est, d'autre part, relativement facile d'identifier la *fonction* de chacun des composés, notamment grâce à des réactions très caractéristiques (action de NaOBr provoquant le départ de CO_2, diazotation, hydrolyse d'un nitrile, décarboxylation de **AG** en milieu basique et par chauffage, ...).

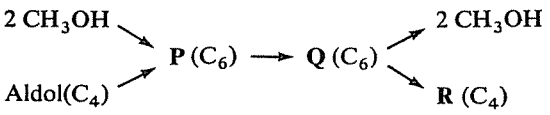
⇨ 8.60

8.38
8.24a





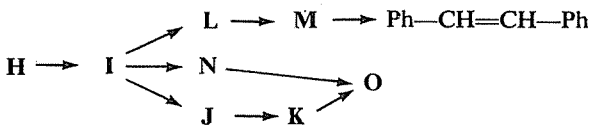
8.39
8.24c



Ce schéma doit vous faire penser à la formation d'un acétal, suivie de son hydrolyse après que la transformation **O** → **P** ait été effectuée. D'autre part, **Q** possède deux H de moins que l'aldol initial, et ils n'ont pu être enlevés qu'à la fonction alcool secondaire, au moment de l'oxydation.

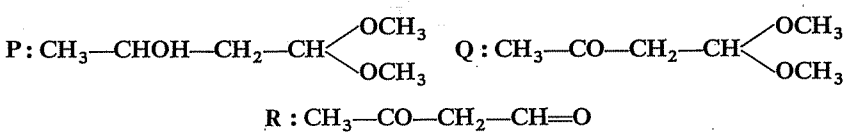
⇨ 8.41

8.40
8.24b



H : Ph—CH_2Cl
I : Ph—CH_2—CN
J : Ph—CH_2—COOH
K : Ph—CH_2—COCl
L : Ph—CH_2—CO—Ph
M : Ph—CH_2—CHOH—Ph
N : Ph—CH_2—CH_2NH_2
O : Ph—CH_2—CH_2—NH—CO—CH_2—Ph

8.41
8.39
8.24c



Le bilan de cette suite de réactions est donc simplement l'oxydation de l'aldol en céto-aldéhyde. La formation temporaire d'un acétal vous paraît-elle avoir été introduite simplement pour « faire un exercice » ou se justifier pour une autre raison ?

Il n'est pas possible d'oxyder la fonction alcool secondaire de l'aldol en cétone sans oxyder simultanément sa fonction aldéhyde en acide. La formation provisoire d'un acétal est un bon moyen, grâce à sa réversibilité, de protéger la fonction aldéhyde pendant l'oxydation; les deux liaisons éther-oxyde de l'acétal sont en effet inattaquées par l'oxydant, et la régénération de l'aldéhyde est aisée.

8.42
8.26

Comme pour l'exercice 8.25, vous trouverez simplement ci-après l'indication des réactifs à faire intervenir successivement :

a) EtMgBr; H_2O
b) Oxydant ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, ...), ou Br_2/OH^- (réaction haloforme)
c) OH^-; CH_3Br (alkylation en α)
d) H_2[Ni]; H_2SO_4
e) H_2[Ni]; HBr; KCN
f) PhMgBr; H_2O; H_2SO_4
g) OH^-; $H_2C{=}O$; H_2O
h) A partir de Ph—COOH [cf. b] : $SOCl_2$; $PhNH_2$
i) OH^- (cétolisation); H_2SO_4
j) Hydrogénation du produit précédent
k) Zn/H^+

8.43
8.25

Avec l'expérience que vous avez maintenant, il doit vous suffire de connaître la nature des réactifs à faire intervenir successivement. Prenez néanmoins la peine d'identifier avec précision les composés formés à chaque étape.

a) H_2[Ni]; HCl
b) H_2[Ni]; H_2SO_4 (déshydratation); HCl
c) H_2[Ni]; H_2SO_4; Cl_2
d) PCl_5
e) PCl_5; KOH (→ alcyne); HCl
f) Oxydant (→ acide); MnO, 350°
g) H_2[Ni] (→ alcool); d'autre part, oxydant (→ acide); réaction de PrOH sur EtCOOH
h) H_2[Ni]; HBr; Mg; propanal; H_2O

i) OH^- (aldolisation); H_2[Ni]; H_2SO_4 (double déshydratation, qui donne préférentiellement le diène conjugué)

j) Oxydant; PCl_5 (ou PCl_3, ou $SOCl_2$); d'autre part, H_2/NH_3[Ni]; réaction du chlorure d'acide sur l'amine

---

8.44
8.27

a) H_2[Ni] → $PrCH_2OH$; $PrCH_2OH$ + oxydant → Butanal
ou H_2O → PrCOOH; PCl_3 → PrCOCl; H_2[Pd] → Butanal

b) $SOCl_2$ (ou PCl_3, ou PCl_5) → EtCOCl; CH_3MgBr (−80°) → Butanone
ou EtCOCl + CH_3CdCH_3 → Butanone

c) Butanone (cf. ci-dessus) + CH_3MgBr → Méthyl-2 butanol-2
ou EtCOOH + CH_3OH → ester; CH_3MgBr → Méthyl-2 butanol-2

d) PCl_5 → tBu—CCl_2—CH_3; NH_2^- (ou OH^-) → tBuC≡CH

e) H_2SO_4 → Butène-1; O_3 puis H_2O → Propanal

f) H_2[Ni], ou $AlLiH_4$ → Cyclohexanol; H_2SO_4 → Cyclohexène; O_3 puis H_2O → O=CH—$(CH_2)_4$—CH=O

g) OH^- → carbanion en α; $BrCH_2$—CH=CH_2 → produit attendu

h) Oxydant ($KMnO_4$, ou O_3/H_2O) → cyclopentanone; Zn/H^+ (méthode de Clemmensen) → Cyclopentane

i) OH^- → carbanion en α; H_2C=O → cétol; H_2SO_4 → Butène-3 one-2

j) OH^- → carbanion en α; CH_3Br → méthylation en α; répéter trois fois

k) iPrMgBr → iPr—CHOH—Et; oxydant → iPr—CO—Et

l) Synthèse malonique :

1) PrCOOH → $PrCH_2OH$ → $PrCH_2Br$ (BuBr, bromure de butyle)

2) EtO_2C—CH_2—CO_2Et + Na → EtO_2C—CHNa—CO_2Et

3) EtO_2C—CHNa—CO_2Et + BuBr → Bu—$CH(CO_2Et)_2$ $\xrightarrow{H_2O,\ \Delta}$ $BuCH_2CO_2H$ + CO_2

m) $H_2O[Hg^{++}]$ → Ethanal; oxydation → CH_3COOH; MnO, 350° → acétone

n) $Cl_2[AlCl_3]$ → *p*-Cl—C_6H_4—CH_3; Mg, puis CO_2 et H_2O → *p*-HOOC—C_6H_4—CH_3

o) $KMnO_4/H^+$ → Ph—COOH; $Cl_2[AlCl_3]$ → *m*-Cl—C_6H_4—COOH

p) $Cl_2[AlCl_3]$ → *p*-Cl—C_6H_4—CH_3; $KMnO_4$ → *p*-Cl—C_6H_4—COOH

q) Cl_2 (lumière) → Ph—CH_2Cl; KCN → Ph—CH_2CN; H_2O/H^+ → Ph—CH_2CO_2H

r) H_2[Pd] → Pentène-1; HBr (peroxydes) → Bromo-1 pentane; H_2O (ou NaOH) Pentanol-1; oxydant → Pentanal

s) Br_2/OH^- → Pr—COOH + $CHBr_3$

t) $KMnO_4/H^+$ → CH_3CH_2COOH + CH_3COOH

u) $NaNO_2/HCl$ → $PhN_2^+Cl^-$; KCN → Ph—CN; H_2O/H^+ → Ph—COOH

v) $NaNO_2/HCl$ → $C_6H_{11}OH$; HBr → $C_6H_{11}Br$; KCN puis H_2O, ou Mg puis CO_2, → C_6H_{11}—COOH

w) $SOCl_2$ (ou PCl_3, ou PCl_5) → Ph—COCl; NH_3 → Ph-$CONH_2$; NaOBr → $PhNH_2$ + CO_2

x) MnO, 350° → Cyclopentanone + CO_2 + H_2O

y) $KMnO_4/H^+$ → HOOC—$(CH_2)_4$—COOH; suite comme en x)

8.45
8.48B
8.29B

En milieu acide, le groupe $>C{=}\ddot{O}$ peut se « protoner » pour donner :

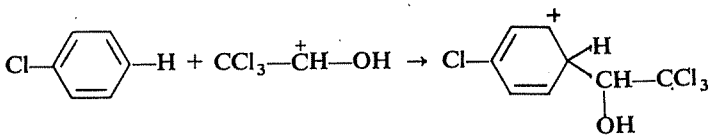
$$>C{=}\overset{+}{O}H \leftrightarrow >\overset{+}{C}{-}OH$$

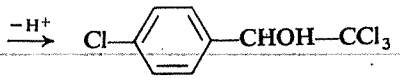
D'autre part, la formation de $ClC_6H_4{-}CHOH{-}CCl_3$, qui consiste sans doute en une substitution électrophile sur le cycle benzénique, nécessite l'intervention de $CCl_3{-}\overset{+}{C}H{-}OH$.

STOP

Dès lors, il est facile d'élucider le déroulement de la première étape.

$$CCl_3{-}CH{=}O + H^+ \rightarrow [CCl_3{-}\overset{+}{C}H{-}OH \leftrightarrow CCl_3{-}CH{=}\overset{+}{O}H]$$





Posez-vous à nouveau les mêmes questions à propos de la seconde étape.

⇨ 8.51

8.46
8.48A
8.29A

La formation d'eau montre que la base a arraché un proton à la molécule,

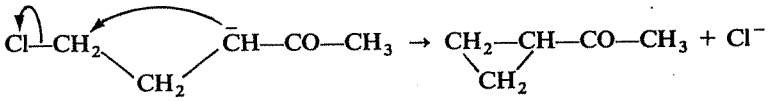
— soit en β de l'halogène, dans une réaction d'élimination conduisant à $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CO{-}CH_3$,

— soit en α du groupe carbonyle, avec formation du carbanion $CH_2Cl{-}CH_2{-}\overline{C}H{-}CO{-}CH_3$.

STOP

Laquelle de ces deux hypothèses vous paraît-elle acheminer le mieux vers la formation de la méthylcyclopropylcétone ?

Incontestablement la seconde, qui ouvre la voie à la cyclisation selon le schéma :



En définitive, il s'agit d'une « alkylation en α du carbonyle », qui présente seulement la particularité d'être intramoléculaire : la même molécule contient à la fois l'H labile en α et la liaison C-halogène.

Ne peut-on s'attendre à obtenir également un produit secondaire ?

⇨ 8.50

8.47
8.28

Il s'agit de deux composés « à hydrogène labile » et, bien que l'origine de cette labilité soit différente dans les deux cas, les manifestations en sont les mêmes.

En milieu basique, il se forme la base conjuguée de la molécule initiale :

$$CH_3—C{\equiv}CH + B^- \rightarrow CH_3—C{\equiv}C^- + BH$$

$$CH_3—CO—CH_3 + B^- \rightarrow \bar{C}H_2—CO—CH_3 + BH$$

et les deux carbanions peuvent être engagés de façon très analogue dans des réactions de substitution ou d'addition. Sur quels types de substrats ces réactions sont-elles à priori possibles ?

Ces carbanions sont évidemment nucléophiles et sont donc portés à attaquer tout carbone déficitaire; s'il s'agit d'un carbone saturé, il en résulte une substitution et s'il s'agit d'un carbone insaturé, il se produit une addition.

Ecrivez quatre réactions traduisant ces deux éventualités pour chacun des carbanions.

⇨ 8.49

8.48
8.29

A) La base peut, en principe, attaquer soit la fonction « dérivé halogéné » (substitution, élimination), soit la fonction carbonylée (labilité des H en α). Cherchez, parmi ces diverses voies, celle qui peut vraisemblablement conduire au résultat annoncé en un minimum d'étapes; prenez bien en compte tous les produits de la réaction.

⇨ 8.46 (50)

B) Deux questions à se poser :

— Puisqu'un milieu acide est nécessaire, quel est son rôle ? En d'autres termes, que peut-il se passer pour chacun des deux réactifs dans ce milieu acide ?

— La réaction est, en définitive, une substitution sur le cycle benzénique; quel peut être le réactif intermédiaire responsable de cette substitution dans les deux étapes successives ?

⇨ 8.45 (51)

C) Sans chercher à justifier immédiatement la formation du produit final, qui est l'aboutissement de plusieurs étapes successives, demandez-vous simplement ce qui peut se produire dans le mélange de ces deux aldéhydes, en présence d'ions OH^-. Comment les choses peuvent-elles logiquement commencer ?

⇨ 8.54 (52)

8.49
8.47
8.28

Exemple de carbone déficitaire saturé : $-\overset{\delta+}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-Br$

Exemple de carbone déficitaire insaturé : $>\overset{\delta+}{C}=O$

$$\left.\begin{array}{l} CH_3-C\equiv C^- + CH_3-Br \rightarrow CH_3-C\equiv C-CH_3 + Br^- \\ CH_3-CO-\bar{C}H_2 + CH_3-Br \rightarrow CH_3-CO-CH_2-CH_3 \end{array}\right\} \text{Alkylation}$$

$$CH_3-C\equiv C^- + H_2C=O \xrightarrow{H_2O} CH_3-C\equiv C-CH_2OH \quad \text{Ethynylation}$$

$$CH_3-CO-\bar{C}H_2 + H_2C=O \xrightarrow{H_2O} CH_3-CO-CH_2-CH_2OH \quad \text{Cétolisation}$$

8.50
8.46
8.48A
8.29A

Il pourrait se produire également une réaction intermoléculaire :

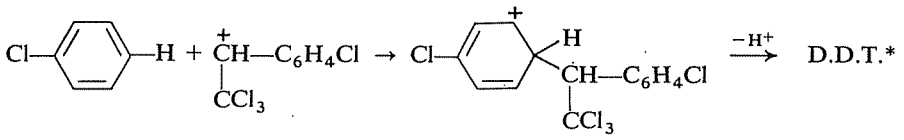
$$CH_3-CO-\underset{\underset{Et}{|}}{\bar{C}H} + \underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2}-CH_2-CH_2-CO-CH_3 \longrightarrow CH_3CO-\underset{\underset{Et}{|}}{CH}-CH_2CH_2CH_2COCH_3$$

mais la cyclisation se produit beaucoup plus rapidement, par le fait que les deux sites réactionnels sont toujours en présence l'un de l'autre et n'ont pas à attendre de se rencontrer dans un choc intermoléculaire pour réagir ensemble.

Retournez à 8.29 B) *ou* 8.48 B)

8.51
8.45
8.48B
8.29B

Le comportement habituel des alcools en milieu acide permet d'envisager la formation d'un carbocation qui, en se comportant comme réactif électrophile vis-à-vis d'une seconde molécule de chlorobenzène, conduira au D.D.T. :



(*) *D*ichloro*d*iphényl*t*richloréthane.

8.52
8.54
8.48C
8.29C

Cet aldéhyde n'a pas d'hydrogène en α et il peut donc donner lieu à la réaction de Cannizzaro, dont le bilan est :

$$2\,R-CH=O \xrightarrow{OH^-} R-CH_2OH + R-COOH$$

On ne peut donc pas obtenir le produit cherché sans qu'il se forme une quantité égale de l'acide $(HOCH_2)_3C-COOH$.

La diminution de pouvoir rotatoire observée ne peut provenir que d'une « racémisation » de la cétone I, c'est-à-dire de sa transformation en un mélange équimoléculaire des deux énantiomères. **8.53** **8.30B**

Cette racémisation s'effectue selon le processus indiqué dans la réponse à la question 8.30A, par l'intermédiaire d'un carbanion en α, et nécessite donc la présence d'un H en α. La cétone I en possède un, alors que la cétone II n'en possède pas.

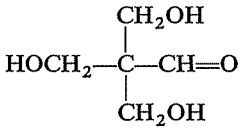
La seule réaction possible initialement est la suivante : **8.54** **8.48C** **8.29C**

$$CH_3—CH{=}O + OH^- \rightarrow \bar{C}H_2—CH{=}O + H_2O$$

Puis le carbanion peut s'additionner soit sur l'acétaldéhyde lui-même, soit sur le formaldéhyde. La formation de l'aldol $CH_3CHOHCH_2CH{=}O$ ne conduit visiblement pas vers le produit auquel on doit aboutir, et seule l'attaque de $CH_2{=}O$ est à considérer (elle est d'ailleurs effectivement prioritaire) :

$$O{=}CH_2 + \bar{C}H_2—CH{=}O \longrightarrow {}^-O—CH_2—CH_2—CH{=}O \xrightarrow{H_2O}$$
$$HOCH_2—CH_2—CH{=}O + OH^-$$

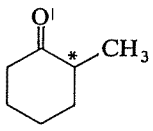
Le même processus peut se reproduire encore deux fois, de telle sorte que les trois hydrogènes labiles de l'éthanal aient finalement participé à cette aldolisation mixte; on obtient ainsi :



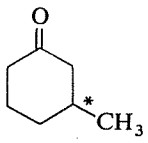
Il reste maintenant à comprendre comment la fonction aldéhyde de l'acétaldéhyde peut se trouver réduite en alcool primaire. Pensez à tous les comportements possibles d'un aldéhyde en milieu basique (il n'est pas exclu qu'il se forme aussi un autre composé organique dans cette dernière transformation).

⇨ 8.52

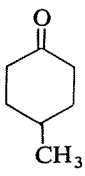
Il y a trois « méthylcyclohexanones » : **8.55** **8.30A**



A



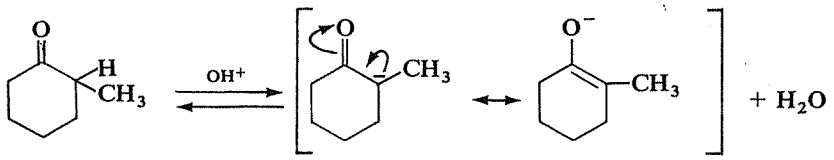
B



C

Seules A et B peuvent être optiquement actives (plan de symétrie dans C).

Seule A se racémise en milieu basique, par l'intermédiaire du carbanion « énolate », formé réversiblement et dans lequel le carbone asymétrique de la cétone devient plan, à cause de la résonance de deux formes limites :



Lors du « retour » à la cétone, le carbone asymétrique peut se retrouver indifféremment dans l'une ou l'autre des deux configurations possibles.

8.56
8.31A

L'exploitation des données relatives au dosage de cet acide conduit à calculer une masse molaire égale à 52 (19,2 ml de soude N/10 contiennent $1{,}92.10^{-3}$ mole de soude, donc 0,1 g de l'acide représente aussi $1{,}92.10^{-3}$ mole de ce dernier, d'où M = 52).

STOP Il n'existe aucun acide possédant cette masse molaire (HCOOH : 46, CH_3COOH : 60, ...). Que faut-il en penser ?

Un tel dosage ne peut pas constituer une détermination absolue de la masse molaire; il indique seulement le nombre de fonctions acide *par rapport* à la masse. Dans le cas présent, l'acide étudié contient donc « une fonction acide par 52 g »; ce ne peut pas être un monoacide de masse molaire 52, mais ce peut être un diacide de masse 104, un triacide de masse 156, etc.

STOP A ce point, l'information concernant la réaction avec l'éthanol permet de lever l'indétermination.

Seul le diacide en C_3(HOOC—CH_2—COOH, acide malonique) possède à la fois une masse molaire égale à 104 et un ester éthylique de formule $C_7H_{12}O_4$.

Le raisonnement que « nous » venons de faire est irréprochable mais, avec un peu de flair, il était possible d'aller beaucoup plus rapidement à la conclusion. L'aviez-vous vu ?

⇨ 8.58

8.57
8.31B

Les deux dosages effectués permettent de déterminer la masse molaire de l'ester et celle de l'oxime :

— 0,0172 mole de potasse a été consommé, de sorte que 1,754 g d'ester représente la même fraction de sa masse molaire; M = 102.

— Une oxime contient un atome d'azote par molécule, et par suite la masse de cet atome d'azote (14) représente 19,2 % de la masse molaire de l'oxime obtenue; M = 73.

Ces deux résultats permettent-ils de déterminer la structure de l'ester?
⇨ 8.59

8.58 **8.56** **8.31A**

L'ester possède quatre oxygènes; ce ne peut donc être qu'un diester, résultant de la réaction d'un diacide avec *deux* molécules d'alcool éthylique.

Si on « retire » de la formule brute de cet ester les quatre carbones apportés par ces deux molécules d'alcool, il en reste trois et il n'existe qu'un seul diacide en C_3.

Il est toujours possible, ensuite, de vérifier que le dosage confirme cette conclusion...

8.59 **8.57** **8.31B**

Une oxime est de la forme $R—\underset{\underset{R'}{|}}{C}=N—OH$ ou $R—CH=N—OH$ c'est-à-dire, dans les deux cas, $(C_nH_{2n})=N—OH$.

L'oxime obtenue ici a donc pour formule brute $(C_3H_6)=N—OH$ et ce peut être celle du propanal ou celle de l'acétone. L'alcool était donc $C_3H_7—OH$ (propanol-1 ou propanol-2) et l'ester était de la forme $R—CO_2—C_3H_7$ (C_3H_7 = propyle ou isopropyle); compte tenu de sa masse molaire, $R = CH_3$ et il s'agissait d'acétate de propyle ou d'isopropyle.

Il subsiste donc une indétermination; elle pourrait être levée, par exemple, en effectuant un test à la liqueur de Fehling sur le composé carbonylé qui donne l'oxime, afin de déterminer s'il s'agit d'un aldéhyde ou d'une cétone.

8.60 **8.37** **8.23f**

AG : CH_3CH_2COOH	AJ : $CH_3CH_2NH_2$	AM : $CH_3CH_2CO_2NH_4$
AH : CH_3CH_2COCl	AK : CH_3CH_2OH	
AI : $CH_3CH_2CONH_2$	AL : CH_3CH_2Cl	

CHAPITRE 9

Récapitulation
(Généralités et fonctions simples)
Test d'auto-évaluation

Il vous est proposé dans ce chapitre — avant de passer à l'étude des fonctions multiples ou mixtes et des mécanismes réactionnels — de faire une révision générale des sujets étudiés jusqu'ici.

Vous y trouverez une série d'exercices faisant appel à l'ensemble des connaissances et des capacités que vous avez pu acquérir dans les huit chapitres précédents. Vous pourrez aussi utiliser ces questions pour procéder à un test d'auto-évaluation de vos performances, en vous notant comme indiqué; en ce cas, bien entendu, traitez l'intégralité d'un exercice, par écrit, sans vous reporter aux réponses, puis corrigez-vous et notez-vous.

Illustrez chacune des définitions suivantes par une formule ou une réaction. **9.1**

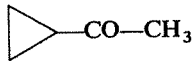
a) Une réaction radicalaire de substitution entre le chlore et le toluène.
b) Le carbocation le plus stable de formule $C_5H_{11}^+$.
c) Une molécule chirale.
d) Une forme tautomère de CH_3—CO—C_6H_5.
e) La conformation la plus stable de Ph—CH_2—CH_2—Ph.
f) Une réaction ionique entre le chlore et le toluène.
g) Un acide plus acide que l'acide acétique.
h) Un carbocation stabilisé par résonance.
i) Deux diastéréoisomères sans carbones asymétriques.
j) Une forme limite mésomère de CH_3—CO—$N(CH_3)_2$.
k) Le produit principal de la chloration photochimique de C_6H_5—CH_2CH_3.
l) Le carbocation le plus stable de formule $(C_3H_6Cl)^+$.
m) Un carbanion stabilisé par résonance.
n) Deux diastéréoisomères comportant des carbones asymétriques.
o) Un dérivé halogéné qui réagisse rapidement par le mode S_N1.
p) Une amine moins basique que CH_3NH_2.
q) La forme énolique de la cyclohexanone.
r) Deux réactions illustrant deux modes de formation différents des carbocations.

s) Une molécule présentant deux doublets π conjugués.
t) Une molécule inactive comportant des carbones asymétriques.
u) Deux réactions illustrant deux modes de formation différents des carbanions.
v) Un cation organique qui ne soit pas un carbocation.
w) Un anion organique qui ne soit pas un carbanion.
x) La base conjuguée de l'éthanol.
y) L'acide conjugué de l'aniline.
z) Un acide de Lewis dérivé du bore, utilisé en chimie organique.

⇨ 9.7

9.2 Ecrivez toutes les réactions permettant de passer directement (en une seule étape, non compris une éventuelle hydrolyse finale) de l'un des composés ci-dessous à un autre. Ces réactions ne doivent faire intervenir que les composés organiques figurant dans la liste, ou des réactifs minéraux.

Il peut vous être utile de savoir que vous ne devez pas trouver moins de quatre-vingt six réactions.

a) $CH_3CH_2CH_2OH$
b) $CH_3CO_2NH_4$
c) $CH_3—CHOH—CH_2OH$
d) $CH_3CH_2—CO—NH_2$
e) CH_3CH_2OH
f) $CH_3CH{=}O$
g) $CH_3CH_2CH_2COOH$
h) $CH_3CH_2CH{=}O$
i) $CH_3—CHCl—CH_3$
j) $CH_3—C{\equiv}CH$
k) $CH_3—CHOH—CH_3$
l) $CH_3CH_2CH_2—MgBr$
m) $CH_3—CHONa—CH_3$
n) $CH_3CH_2—CHOH—CN$
o) $CH_3—CHOH—CH_2—CH{=}O$
p) $CH_3—CH—CH_2$ (O)
q) $CH_3CH_2CH_2NH_2$
r) $CH_3—CHBr—CH_2Br$
s) $H_2C{=}CH_2$
t) $CH_3CH_2CH_2—CO—CH_3$
u) $CH_3—CH{=}CH_2$
v) $CH_3—CO_2—CH_2CH_2CH_3$
w) $CH_3—COOH$
x) $CH_3—CO—CH_3$
y) $CH_3CH_2CH_2Br$
z) $CH_3CH_2—CO—CH_2CH_3$
a') $CH_3CH_2—C{\equiv}N$
b') $CH_3CH_2—COCl$
c') $CH_3CH_2CHCl_2$
d') $CH_3CH_2CH_2—CO—CH_2I$
e') $CH_3CH_2CH_2—O—CH(CH_3)_2$
f') 
g') $CH_3—C{\equiv}N$
h') CHI_3
i') CH_3CH_2COOH
j') $CH_3CH_2NH_2$

⇨ 9.8

9.3 Etablissez une liste de toutes les réactions que vous connaissez permettant de créer une nouvelle liaison carbone-carbone. Efforcez-vous de les classer en fonction du mécanisme mis en jeu ou de la nature des réactifs qui y interviennent (radicaux, carbocations, carbanions,...).

⇨ 9.9

9.4 Etablissez la liste des corps simples qui interviennent dans les réactions que vous connaissez. Précisez pour chacun la nature des réactions auxquelles il participe.

⇨ 9.10

9.5 Travaillant dans un laboratoire, vous avez reçu pour tâche de préparer une série de composés destinés à servir de matières premières dans les recherches en cours.

Pour des raisons d'économie, la consigne est de n'utiliser pour ces synthèses que les produits existant dans le stock du laboratoire.

Proposez, pour chaque composé à préparer, un schéma de synthèse susceptible, à priori, de conduire au résultat attendu. Cherchez à réaliser ces synthèses en un minimum d'étapes et évitez, si possible, les réactions conduisant notoirement à des mélanges.

Liste des produits à préparer

a) $Ph—CH{=}CH—CH{=}O$

b) $HOOC—CH_2—CH_2—COOH$

c) $CH_3—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CO—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CH_3$

d) para—$HO—C_6H_4—COOH$

e) $Ph—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CO_2CH_3$

f) $Ph—CO—C{\equiv}C—CO—Ph$

g) $Ph—CO—CH_2—CO—Ph$

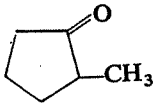
h) $CH_3—\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}—CH_2—CO—CH_3$

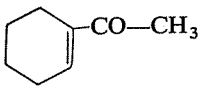
i) $CH_3CH_2CH_2CH_2—CO—\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}—CH_2CH_3$

j) $CH_3CH_2CH_2—CHOH—COOH$

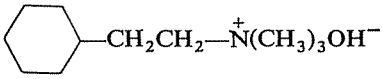
k) $CH_3—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CH_2—CH{=}O$

l) $Ph—CHOH—CHCl—Ph$

m) 

n) 

o) $tBu—C{\equiv}C—CH{=}CH_2$

p) 

q) $CH_3CH_2—CH{=}C(CH_3)—CH_2OH$

Inventaire du stock du laboratoire

Hydrocarbures :

Acétylène	Ethylène	Hexane
Benzène	Ethylbenzène	Phénylacétylène
Cyclohexène	Isobutène	Toluène

Dérivés halogénés :

Bromure d'éthyle	Chloroforme	Chlorure de tertiobutyle
Chlorobenzène	Chlorure de benzyle ($Ph—CH_2Cl$)	Iodure de méthyle

Alcools – Ethers – Epoxydes

Alcool benzylique	Cyclohexanol	Méthyl-2 propanol-1
Butanol-1	Ethanol	Propanol-1
Butanol-2	Méthanol	Propanol-2

Oxyde d'éthyle ($Et—O—Et$). Oxyde d'éthylène

Phénols :

Ortho-crésol	Hydroquinone (paradiphénol)	Phénol

Amines :

Aniline	Diméthylamine	Méthylamine
Diéthylamine	Diphénylamine	Triméthylamine

Aldéhydes-Cétones :

Acétaldéhyde	Cyclohexanone	Méthylphénylcétone
Acétone	Formaldéhyde	(Acétophénone)
Benzaldéhyde	Méthyléthylcétone	Méthyltertiobutylcétone

Acides :

Acide acétique	Acide formique	Acide phénylacétique
Acide benzoïque	Acide malonique ($HOOC—CH_2—COOH$)	($Ph—CH_2COOH$)

Réactifs minéraux :

Na	MnO	$NaNO_2$	HCN	HCl	$LiAlH_4$
Ni Raney	$AlCl_3$	KCN	KOH	PCl_3	H_2
Pd	$ZnCl_2$	AgOH	NaOH	PBr_3	Cl_2
Mg	$NaNH_2$	NH_3	H_2SO_4	$SOCl_2$	Br_2
Cu	$KMnO_4$	CO_2	HOCl	PCl_5	

⇨ 9.11

Les réactions suivantes ne sont pas possibles ou, dans les meilleurs cas, ne conduisent au produit indiqué qu'avec un rendement très faible. Pouvez-vous en donner les raisons? **9.6**

a) $H_2C{=}CH_2 + NaOH \rightarrow CH_3{-}CH_2ONa$
b) $CH_3{-}CH_2OH + NaCl \rightarrow CH_3CH_2Cl + NaOH$
c) $C_6H_5{-}CH_3 + H_2O \rightarrow Ph{-}CH_2OH + H_2$
d) $CH_3{-}C{\equiv}CH + NaOH \rightarrow CH_3{-}C{\equiv}CNa + H_2O$
e) $tBuBr + CH_3CH_2ONa \rightarrow tBu{-}O{-}CH_2CH_3 + NaBr$
f) $C_6H_5Cl + CH_4 \rightarrow C_6H_5{-}CH_3 + HCl$
g) $C_6H_6 + CH_3Cl \rightarrow C_6H_5Cl + CH_4$
h) $CH_3OH + KCN$ (milieu neutre) $\rightarrow CH_3CN + KOH$
i) $CH_3CH_3 + HCl \rightarrow CH_3CH_2Cl + H_2$
j) $CH_3I + CH_3{-}CHOH{-}CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_3{-}CHI{-}CH_3$
k) $CH_3Cl + CH_3CH_2{-}O{-}CH_2CH_3 \rightarrow CH_3{-}O{-}CH_2CH_3 + CH_3CH_2Cl$

⇨ 9.12

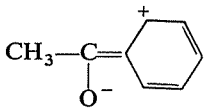
RÉPONSES

a) $C_6H_5{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{\text{lumière}} C_6H_5{-}CH_2Cl + HCl$ **9.7**

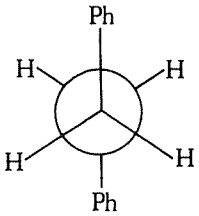
b) C'est le carbocation tertiaire (il n'y en a qu'un) : $CH_3CH_2{-}\overset{+}{C}(CH_3)_2$. **9.1**

c) Le nombre de réponses valables est presque illimité; la présence d'un carbone asymétrique (bien que non indispensable) est une « garantie » de chiralité et la molécule CHFClBr pourrait être un des exemples les plus simples.

d) La forme tautomère d'une cétone est sa forme énolique, ici $H_2C{=}C(OH){-}CH_3$. Ne confondez pas avec « forme mésomère », possible également en ce cas, et qui serait par exemple :



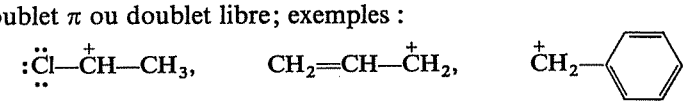
e) C'est une conformation décalée et, parmi les deux possibles, celle où les deux groupes phényles sont éloignés au maximum :



f) $C_6H_5—CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{[AlCl_3]} ClC_6H_4—CH_3$ (ortho + para).

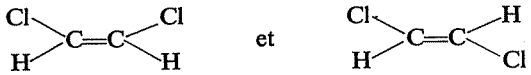
g) $ClCH_2—COOH$ (effet inductif-attractif du chlore), ou encore $H—COOH$ (absence de l'effet inductif-répulsif du groupe méthyle).

h) La charge + doit être en α d'un doublet susceptible de se délocaliser, doublet π ou doublet libre; exemples :



(tout autre exemple réellement analogue constitue évidemment aussi un réponse valable).

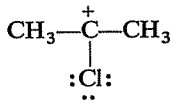
i) Deux isomères cis-trans autour d'une double liaison, par exemple :



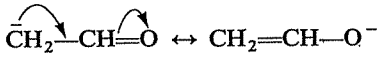
j) $CH_3—C(=O)—N(CH_3)—CH_3 \leftrightarrow CH_3—C(O^-)=N^+(CH_3)—CH_3$

k) $C_6H_5—CHClCH_3$ (grande réactivité de la « position benzylique », du fait de la stabilisation par résonance du radical formé sur ce carbone).

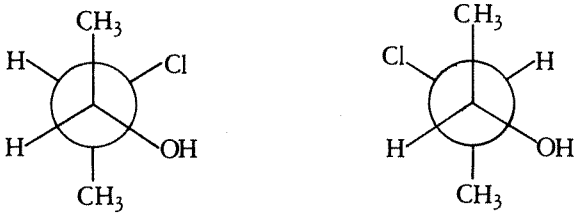
l) Avec trois carbones, ce carbocation peut être primaire ou secondaire, et le secondaire est le plus stable; d'autre part le chlore joue un rôle stabilisant par résonance avec ses doublets libres, s'il est lié directement au carbone portant la charge. Ce carbocation est donc



m) L'exemple le plus évident est celui du carbanion « énolate » formé en α d'un groupe carbonyle par attaque d'une base; par exemple (c'est le plus simple possible) :



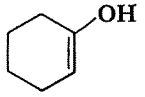
n) Pour qu'il s'agisse de deux diastéréoisomères (et non de deux énantiomères) il faut que l'un des carbones asymétriques ait la même configuration dans les deux stéréoisomères, et que l'autre ait des configurations différentes. Par exemple, pour $CH_3—CHOH—CHCl—CH_3$:



o) Il faut que le carbocation correspondant soit particulièrement stable; cette condition peut être réalisée s'il est tertiaire, ou encore s'il est stabilisé par résonance; deux exemples de bonne réponse, parmi les plus simples possibles :

$$(CH_3)_3C—Cl, \quad CH_2{=}CH—CH_2Cl$$

p) Les amines aliphatiques plus substituées (secondaires ou tertiaires) sont en principe plus basiques, sauf effets stériques éventuels. La réponse la plus « sûre » est de citer une amine benzénique, par exemple l'aniline.

q) 

r) — Rupture hétérolytique d'une liaison simple dans laquelle le carbone est déficitaire :

$$\overset{\delta+}{C}H_3—\overset{\delta-}{Cl} \rightarrow \overset{+}{C}H_3 + Cl^-$$

ou

$$CH_3—\overset{+}{O}H_2 \rightarrow \overset{+}{C}H_3 + H_2O$$

— Protonation d'une liaison éthylénique :

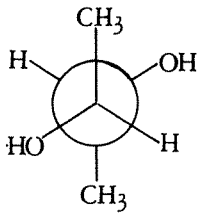
$$H_2C{=}CH_2 + H^+ \rightarrow CH_3—\overset{+}{C}H_2$$

s) Il peut s'agir de deux liaisons éthyléniques, ou d'une liaison éthylénique et d'un groupe carbonyle, ou encore de deux groupes carbonyle. L'important est qu'il y ait effectivement conjugaison, c'est-à-dire que ces deux liaisons doubles soient séparées par une liaison simple et une seule :

$H_2C{=}CH—CH{=}CH_2$, $H_2C{=}CH—CH{=}O$, $O{=}CH—CH{=}O$, etc.

t) Il s'agit d'une forme « méso », dans laquelle les deux carbones asymétriques portent des substituants identiques et se trouvent dans deux configurations différentes.

Par exemple, pour $CH_3—CHOH—CHOH—CH_3$:



u) — Rupture hétérolytique d'une liaison simple dans laquelle le carbone est excédentaire :

$$CH_3—C\equiv\overset{\delta-}{C}—\overset{\delta+}{Na} \rightarrow CH_3—C\equiv C^- + Na^+$$

— Arrachement d'un H labile par une base :

$$CH_3—CO—CH_3 + OH^- \rightarrow \bar{C}H_2—CO—CH_3 + H_2O$$

v) La charge + doit être sur un « hétéroatome », par exemple O ou N; elle provient de la protonation d'un doublet libre ou, plus généralement de la fixation sur lui d'un acide de Lewis :

$$CH_3—\ddot{O}H + H^+ \rightarrow CH_3—\overset{+}{O}H_2$$

$$CH_3—\ddot{N}H_2 + H^+ \rightarrow CH_3—\overset{+}{N}H_3$$

$$(CH_3)_3\ddot{N} + CH_3I \rightarrow (CH_3)_4N^+I^-$$

w) Exemple le plus simple : un alcoolate, qui peut se former selon les deux mêmes modes que les carbanions [cf. u] :

$$CH_3—CH_2—O—Na \rightarrow CH_3—CH_2—O^- + Na^+$$

$$CH_3—CH_2—OH + NH_2^- \rightleftarrows CH_3—CH_2—O^- + NH_3$$

x) $CH_3—CH_2O^-$

y) $C_6H_5—\overset{+}{N}H_3$

z) BF_3

Attribuez-vous

1 point par réponse exacte (il n'est évidemment pas nécessaire, pour qu'elle le soit, que vous ayez toujours donné le même exemple que ci-dessus; c'est à vous d'en juger...).

1/2 point par réponse partiellement exacte (idée juste mais mal appliquée, ou réponse incomplète).

9.8
9.2

Voici la liste des réactions possibles (entre parenthèses, le réactif à faire intervenir) :

a → h (oxydant)	e → s (H_2SO_4)	h → c' (PCl_5)
a → q (NH_3)	e → j' (NH_3)	h → i' (oxydant)
a → u (H_2SO_4)	f → e (H_2)	i → k (OH^-)
a → v (CH_3COOH)	f → o (OH^-)	i → u (OH^-)
a → y (HBr, PBr_3)	f → w (oxydant)	j → u (H_2, Pd)
a → e' (iPrOH, H_2SO_4)	f → h' (I_2, OH^-)	j → x (H_2O)
b → w (HCl)	f → j' (H_2, NH_3)	k → i (HCl, PCl_3)
c → r (HBr, PBr_3)	h → a (H_2)	k → m (Na)
d → a' ($-H_2O$)	h → n (HCN)	k → u (H_2SO_4)
d → j' (NaOBr)	h → q (H_2, NH_3)	k → x (oxydant)
e → f (oxydant)		k → e' (PrOH)

l	→ g	(CO_2, H_2O)	u	→ p	(O_2, catal.)	z	→ w	(oxydant)
l	→ t	(CH_3CN)	u	→ r	(Br_2)	z	→ i'	(oxydant)
m	→ k	(H_2O)	u	→ w	(oxydant)	a'	→ d	(H_2O)
m	→ e'	(PrBr)	u	→ y	(HBr, perox.)	a'	→ q	(H_2)
p	→ c	(H_2O)	v	→ a	(H_2O)	b'	→ d	(NH_3)
q	→ a	($NaNO_2$)	v	→ e	($LiAlH_4$)	b'	→ h	(H_2, Pd)
r	→ c	(OH^-)	v	→ w	(H_2O)	b'	→ i'	(H_2O)
r	→ j	($NaNH_2$)	w	→ b	(NH_3)	c'	→ j	(NH_2^-)
r	→ u	(Zn)	w	→ v	(PrOH)	d'	→ g	(NaOI)
s	→ e	(H_2O)	w	→ x	(MnO, 350°)	d'	→ h'	(NaOI)
t	→ g	(NaOI)	x	→ k	(H_2 ou $LiAlH_4$)	e'	→ i	(HCl)
t	→ w	(oxydant)	x	→ w	(oxydant)	e'	→ y	(HBr)
t	→ d'	(OH^-, I_2)	x	→ h'	(NaOI)	f'	→ h'	(NaOI)
t	→ h'	(NaOI)	y	→ a	(OH^-)	g'	→ t	(PrMgCl)
t	→ i'	(oxydant)	y	→ l	(Mg)	g'	→ j'	(H_2)
u	→ f	(O_3, H_2O)	y	→ q	(NH_3)	i'	→ z	(MnO, 350°)
u	→ i	(HCl)	y	→ u	(OH^-)	i'	→ b'	(PCl_3, $SOCl_2$)
u	→ k	(H_2O)	y	→ e'	(iPrONa)	j'	→ e	($NaNO_2$, HCl)

Attribuez-vous 1 point par réaction exacte trouvée.

A titre d'information, on peut citer, parmi d'autres réactions possibles mais non encore supposées connues de vous : c → h (H^+, réarrangement pinacolique); c → p (H_2SO_4); p → h (H^-); c' → h (H_2O).

9.9
9.3

Carbocation + carbone nucléophile :

	Origine du carbocation	Carbone nucléophile
Réaction de Friedel et Crafts	RX + $AlCl_3$ RCOCl + $AlCl_3$	Cycle benzénique
Polymérisation en milieu acide des alcènes	Protonation de l'alcène	Alcène

Carbanion + carbone électrophile :

	Origine du carbanion	Carbone électrophile
Alkylation des alcynes vrais	Sodation alcyne	Dérivé halogéné
Ethynylation	Sodation alcyne	Aldéhyde, cétone
Synthèses magnésiennes	Rupture RMgX	Dérivé halogéné, aldéhyde, cétone, CO_2, époxyde, ester, chlorure d'acide, orthoformiate, nitrile
Synthèse des nitriles	K—C≡N	Dérivé halogéné
Formation des cyanhydrines	H—C≡N	Aldéhyde, cétone
Alkylation en α des aldéhydes et des cétones	Attaque basique	Dérivé halogéné
Aldolisation, cétolisation	Attaque basique	Aldéhyde, cétone
Synthèse malonique	Attaque basique	Dérivé halogéné

Radical + liaison éthylénique

Polymérisation radicalaire des alcènes.

Réactions diverses

Réaction de Wurtz.
Synthèse des cétones à partir des acides (Piria).

Vous aviez à « retrouver » vingt-deux réactions particulières; attribuez-vous 1 point pour chacune de celles auxquelles vous avez pensé, et ajoutez de 1 à 5 points (à votre appréciation) selon la qualité du classement que vous avez opéré.

9.10
9.4

H_2
- Hydrogénation catalytique.
- Amination réductrice (synthèse d'amines à partir d'aldéhydes et de cétones par action simultanée de H_2 et NH_3 en présence de Ni).

Cl_2
Br_2
- Substitution radicalaire (alcanes, chaîne latérale hydrocarbures benzéniques).
- Substitution électrophile sur cycle hydrocarbures benzéniques.
- Addition sur les liaisons multiples.
- Halogénation des aldéhydes et des cétones; réaction haloforme.

I_2
- Addition sur les liaisons multiples.
- Halogénation des aldéhydes et des cétones; réaction haloforme.

O_2
- Oxydation des doubles liaisons (formation d'époxydes).
- Combustions.
- Oxydation des organomagnésiens.

Na
- Déplacement des hydrogènes labiles (alcynes, alcools, composés carbonylés).

Mg
- Formation des organomagnésiens.

Fe
- Réduction des dérivés nitrés en milieu acide.

Zn
- Réduction des composés carbonylés en milieu acide (Clemmensen)

Ni
- Catalyseur d'hydrogénation.

Pd
- Catalyseur de semi-hydrogénation des alcynes.

Cu
- Catalyseur de déshydrogénation des alcools.

Attribuez-vous 1 point pour chaque corps simple auquel vous avez pensé; ajoutez 1 ou 2 points selon que votre liste de réactions est plus ou moins complète (cas des corps simples qui interviennent dans plusieurs types de réactions).

9.11
9.5

Vous trouverez ci-après, pour chaque synthèse demandée, l'indication d'un intermédiaire clé. Vous disposerez ainsi d'un jalon qui facilitera votre recherche; les réponses complètes sont données en 9.13.

a) Ph—CHOH—CH_2—CH=O
b) $BrCH_2$—CH_2Br
c) $(CH_3)_2CH$—COOH
d) *p*-HO_3S—C_6H_4—CH_3
e) Ph—CHCl—CH_3
f) Ph—CHOH—C≡C—CHOH—Ph
g) ClCO—CH_2—COCl
h) $(CH_3)_3C$—CH_2—C(CH_3)=CH_2
autre voie : $(CH_3)_3C$—CH_2Cl
i) $CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$
j) $CH_3CH_2CH_2$—CHOH—CN
k) $(CH_3)_2CH$—CH_2—CH_2OH
l) Ph—CH=CH—Ph
m) HOOC—$(CH_2)_4$—COOH
n) cyclo—(C_6H_{11}) 

o) tBu—C≡CH
p) C_6H_{11}—CH_2CH_2Cl
q) CH_3CH_2—CHOH—CH(CH_3)CH=O

⇨ 9.13

9.12
9.6

a) La soude ne peut fournir NaO^- et H^+, mais seulement Na^+ et OH^-.

b) Le groupe hydroxyle —OH est un très mauvais « groupe partant » en milieu neutre. Sa substitution par Cl^- ne peut se produire qu'en milieu acide (HCl), après protonation de l'oxygène.

c) La substitution d'un hydrogène sur un carbone saturé s'effectue par un processus radicalaire; l'eau ne peut fournir OH· mais seulement OH^-.

d) OH^- est moins basique que $CH_3C{\equiv}C^-$; la réaction est donc en réalité un équilibre très défavorable à la formation du dérivé sodé (qui, au contraire, est hydrolysé de façon à peu près totale en présence d'eau). Il faut faire intervenir NH_2^- ($NaNH_2$) pour « soder » un alcyne vrai.

e) La réaction est, en ce cas, une élimination avec formation d'isobutène $(CH_3)_2C{=}CH_2$.

f) Cette substitution ne pourrait être que nucléophile (Cl^- remplacé par CH_3^-, puisqu'il se forme HCl) et le méthane ne peut fournir CH_3^- (pas de labilité des hydrogènes).

g) La substitution de H par Cl sur un cycle benzénique est une substitution électrophile en présence de Cl^+(Cl_2, $AlCl_3$); CH_3Cl ne peut fournir que Cl^-.

h) Même raison qu'en b).

i) HCl ne peut, dans les conditions usuelles, donner l'atome de chlore (radical Cl·) qui serait nécessaire à cette substitution sur un carbone saturé.

j) L'hydroxyle des alcools n'est substituable par un halogène qu'en milieu acide (HX) ou en présence de réactifs particuliers (PX_3, $SOCl_2$, ...).

k) Les radicaux alkyles d'un éther ne sont pas des groupes partants dans une éventuelle substitution nucléophile. Comme pour les alcools, la coupure intervient en milieu acide, après protonation de l'oxygène.

Comptez 2 points par réponse exacte, complète et précise; ne vous attribuez qu'un point si, ayant vu juste pour l'essentiel, votre réponse ne répond cependant pas à ces critères.

9.13
9.11
9.5

a) $Ph—CH{=}O + CH_3—CH{=}O \xrightarrow{OH^-} Ph—CHOH—CH_2—CH{=}O \xrightarrow{-H_2O} Ph—CH{=}CH—CH{=}O$

(on obtiendra sans doute aussi une certaine quantité de $CH_3—CHOH—CH_2—CH{=}O$ et de $CH_3—CH{=}CH—CH{=}O$)

b) $H_2C{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2} BrCH_2—CH_2Br \xrightarrow{KCN} N{\equiv}C—CH_2—CH_2—C{\equiv}N \xrightarrow{H_2O} HOOC—CH_2—COOH$

c) Propanol-2 $\xrightarrow{HCl} CH_3—CHCl—CH_3 \xrightarrow[2)\ CO_2]{1)\ Mg} (CH_3)_2CH—COOH \xrightarrow[350°]{MnO} iPr—CO—iPr$

d) $C_6H_5—CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} p\text{-}HO_3S—C_6H_4—CH_3 \xrightarrow{OH^-,\ 400°} p\text{-}HO—C_6H_4—CH_3 \xrightarrow{Oxydation} p\text{-}HO—C_6H_4—COOH$

e) $Ph—CO—CH_3 \xrightarrow{LiAlH_4} Ph—CHOH—CH_3 \xrightarrow{HCl} Ph—CHCl—CH_3 \xrightarrow{KCN} Ph—CH(CH_3)C{\equiv}N \xrightarrow{H_2O/H^+} Ph—CH(CH_3)COOH \xrightarrow{CH_3OH} Ph—CH(CH_3)CO_2CH_3$

f) $HC{\equiv}CH \xrightarrow{CH_3CH_2MgBr} BrMg—C{\equiv}C—MgBr \xrightarrow{Ph—CH=O} Ph—CHOH—C{\equiv}C—CHOH—Ph \xrightarrow{oxydation} Ph—CO—C{\equiv}C—CO—Ph$

g) $HO_2C—CH_2—CO_2H \xrightarrow{PCl_3} ClCO—CH_2—COCl \xrightarrow{C_6H_6[AlCl_3]} Ph—CO—CH_2—CO—Ph$

h) Isobutène $\xrightarrow{H^+(polymérisation)} (CH_3)_3C—CH_2—C(CH_3){=}CH_2 \xrightarrow{oxydation} (CH)_3)_3C—CH_2—CO—CH_3$

autre voie : $tBuCl \xrightarrow{Mg} tBuMgCl \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ CH_2O} tBuCH_2OH \xrightarrow{PCl_3}$

$tBuCH_2Cl \xrightarrow{Mg} tBuCH_2MgCl \xrightarrow{CH_3—C{\equiv}N} tBuCH_2—CO—CH_3$

i) Propanol-1 $\xrightarrow{HCl}$ Chloro-1 propane $\xrightarrow{synthèse\ malonique}$

$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH \xrightarrow{SOCl_2} CH_3CH_2CH_2CH_2COCl$;

d'autre part : $CH_3NH_2 \xrightarrow{BrCH_2CH_3} CH_3NHCH_2CH_3$;

$CH_3CH_2CH_2CH_2COCl + CH_3—NH—CH_2CH_3 \rightarrow$ amide attendu

j) Butanol-1 $\xrightarrow{\text{oxydation}}$ Butanal $\xrightarrow{\text{HCN}}$ $CH_3CH_2CH_2—CHOH—C{\equiv}N$

$\xrightarrow{H_2O/H^+}$ $CH_3CH_2CH_2—CHOH—COOH$

k) Méthyl-2 propanol-1 $\xrightarrow{PBr_3}$ $(CH_3)_2CH—CH_2Br$ $\xrightarrow[2)\ CH_2=O]{1)\ Mg}$

$(CH_3)_2CH—CH_2—CH_2OH$ $\xrightarrow{\text{oxydation}}$ aldéhyde attendu

l) $PhCH_2Cl$ $\xrightarrow{Mg}$ $PhCH_2MgCl$ $\xrightarrow{Ph—CH=O}$ $PhCH_2—\overset{-}{C}HOH—Ph$ $\xrightarrow{-H_2O}$

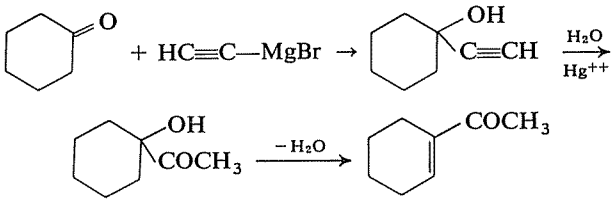
$Ph—CH{=}CH—Ph$ $\xrightarrow{HOCl}$ $Ph—CHOH—CHCl—Ph$

m) Cyclohexanone $\xrightarrow{\text{oxydation}}$ $HOOC—(CH_2)_4—COOH$ $\xrightarrow[350°]{MnO}$

Cyclopentanone $\xrightarrow{OH^-}$ carbanion en α du carbonyle $\xrightarrow{CH_3I}$

méthyl-2 cyclopentanone

n) $HC{\equiv}CH$ $\xrightarrow{EtMgBr}$ $HC{\equiv}C—MgBr$



o) $tBu—CO—CH_3$ $\xrightarrow{PCl_5}$ $tBu—CCl_2—CH_3$ $\xrightarrow{NaNH_2}$

$tBu—C{\equiv}CH$ $\xrightarrow{EtMgBr}$ $tBu—C{\equiv}C—MgBr$ $\xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ CH_3CH=O}$

$tBu—C{\equiv}C—CHOH—CH_3$ $\xrightarrow{-H_2O}$ $tBu—C{\equiv}C—CH{=}CH_2$

p) Cyclohexanol $\xrightarrow{HCl}$ $C_6H_{11}Cl$ $\xrightarrow{Mg}$ $C_6H_{11}MgCl$ $\xrightarrow{\text{oxyde d'éthylène}}$

$C_6H_{11}—CH_2CH_2OH$ $\xrightarrow{HCl}$ $C_6H_{11}—CH_2CH_2Cl$ $\xrightarrow{\text{Triéthylamine}}$

$C_6H_{11}—CH_2CH_2—\overset{+}{N}(CH_3)_3Cl^-$ $\xrightarrow{AgOH}$ Produit attendu

q) Propanol-1 $\xrightarrow{\text{oxydation}}$ Propanal $\xrightarrow{OH^-}$ $CH_3CH_2—CHOH—CH(CH_3)—$

$CH{=}O$ $\xrightarrow{-H_2O}$ $CH_3CH_2—CH{=}C(CH_3)—CH{=}O$ $\xrightarrow{LiAlH_4}$

$CH_3CH_2—CH{=}C(CH_3)—CH_2OH$

Pour chaque synthèse, attribuez-vous :

3 points si vous n'avez eu besoin d'aucune aide;

2 points si les indications de 9.11 vous ont été nécessaires, mais suffisantes, pour achever seul(e);

1 point si votre contribution personnelle a été plus faible.

Le score maximal pour l'ensemble des exercices qui vous ont été proposés dans ce chapitre est de 226 points.

CHAPITRE **10**

Composés à fonctions multiples et mixtes Glucides*

Les composés à fonctions multiples et mixtes représentent une catégorie très nombreuse et très variée de composés organiques, et il est évidemment exclu d'envisager ici tous les cas possibles.

Les exercices de ce chapitre sont limités à quelques structures qui présentent des particularités intéressantes, mais correspondant cependant à des réactions relativement simples.

Vous êtes supposé(e) connaître

• *Les préparations et les propriétés des fonctions simples, correspondant au contenu des chapitres précédents.*

• *Les préparations spécifiques et les réactions particulières de composés polyfonctionnels énumérées ci-après :*

Diènes conjugués	*Additions en 1,4 — Synthèse diénique (réaction de Diels-Alder).*
Diols	*Obtention des α-diols par hydrolyse des époxydes, action de* $KMnO_4$ *dilué sur les alcènes et réduction des cétones par les métaux — Déshydratation (réarrangement pinacolique) — Oxydation (acide périodique, tétracétate de plomb).*
α-Dicétones	*Obtention par oxydation de composés carbonylés simples* (SeO_2) *— Réarrangement benzylique.*
β-Dicétones	*Obtention par la condensation de Claisen — Labilité de l'hydrogène en α des deux groupes carbonyles — Coupure en milieu basique.*
Acides-alcools	*Formation de lactones — Action des réactifs nucléophiles sur les lactones.*

(*) Ce chapitre couvre la matière des chapitres 19, 21 (pour la partie concernant les configurations absolues et la réprésentation de Fischer) et 22 du *Cours de Chimie organique*.

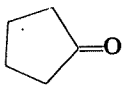
Acides et esters β-cétoniques	*Obtention par la réaction de Claisen — Synthèses par l'acétylacétate d'éthyle.*
Glucides	*Classification — Appartenance à la série* D *ou à la série* L *— Représentations conventionnelles usuelles (Fischer, Haworth). — Propriétés des oses (exemple : glucose) : oxydation par* Br_2 *et* HNO_3*; action de la phénylhydrazine (transformation aldose → cétose); action de l'hydroxylamine (dégradation de Wöhl); action de l'acide cyanhydrique (synthèse de Kiliani); tautomérie et forme hémiacétalique (cyclique); mutarotation.*

Vous devez devenir capable de

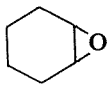
- *Prévoir, comprendre ou expliquer le comportement des composés cités, dans les conditions de réaction indiquées.*
- *Mettre en application les possibilités de synthèse offertes par les comportements particuliers de ces composés.*
- *Analyser en termes de mécanisme électronique les réactions suivantes :*

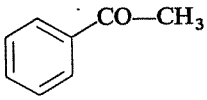
  addition en 1,4
  réarrangement pinacolique
  réarrangement benzylique
  réactions de Claisen
  synthèses malonique et acétylacétique.

10.1 Complétez les réactions suivantes (si elles sont possibles) :

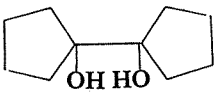
a) 2  $\xrightarrow{\text{réduction par Mg}}$ **A** ($C_{10}H_{18}O_2$)

b)  +  → **B**

c)  + H_2O → **C**

d)  $\xrightarrow{SeO_2}$ **D**

e)  + Br_2 → **E** + **F**

f)  $\xrightarrow{[H^+]}$ **G** + H_2O

g) $C_6H_5—COCH_3 + C_6H_5—CO_2CH_2CH_3 \xrightarrow{CH_3CH_2O^-}$ **H**

h) **H** $\xrightarrow[2)\ CH_3I]{1)\ Na}$ **I**

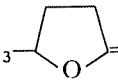
i) $CH_2{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}—CH{=}CH_2 + CH_2{=}CH—C{\equiv}N \rightarrow$ **J**

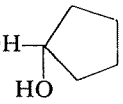
j)  $\xrightarrow{KMnO_4\ \text{dilué, neutre}}$ **K**

k) $C_6H_5—CO—CH{=}O \xrightarrow{OH^-}$ **L**

l) $CH_3CH_2CH_2—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—OCH_2CH_3 + H—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—OCH_2CH_3 \xrightarrow{CH_3CH_2O^-}$ **M**

m) $2\ CH_3CH_2—CO_2Et \xrightarrow{EtO^-}$ **N**

n) CH_3—  $=O + OH^-(H_2O) \rightarrow$ **O**

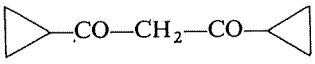
o) $CH_3—CHOH$— 
HO $\xrightarrow{HIO_4}$ **P + P′**

p) $CH_3—CO—CH_2—CO_2Et \xrightarrow[2)\ \triangleright—Br]{1)\ EtO^-}$ **Q** $\xrightarrow[\Delta]{H_2O\ [H^+]}$ **R**

q) $C_6H_5—CO_2Et \xrightarrow{EtO^-}$ **S**

r) $HOOC—CHOH—CHOH—COOH \xrightarrow{(CH_3COO)_4Pb}$ **2 T**

s) $C_6H_5—CO—CO—C_6H_5 \xrightarrow{OH^-}$ **U**

t)  $\xrightarrow{OH^-}$ **V + W**

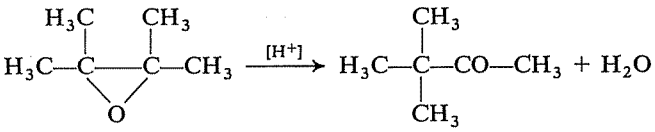
u) $C_6H_5—CO—CH_2—CO_2Et \xrightarrow[\Delta]{H_2O\ [H^+]}$ **X**

v) CH_3—  $=O + H_2O \rightarrow$ **Y**

w) $CH_3—CHOH—CH_2—CH_2—CHOH—CH_3 \xrightarrow{[H^+]}$ **Z**$(C_6H_{12}O) + H_2O$

⇨ 10.13

10.2 Les six réactions suivantes présentent, deux par deux, des analogies par leur mécanisme et leur véritable nature. Quels sont les rapprochements à faire? D'où proviennent ces analogies?

a) 

b) $CH_2{=}CH{-}CO{-}CH_3 + CH_3MgBr$ (puis H_2O) $\rightarrow$ $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}CH_3$

c) $O{=}CH{-}CH{=}O \xrightarrow{OH^-} HOH_2C{-}COOH$

d) $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N + EtO_2C{-}CH_2{-}CO_2Et \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ EtO^-}$ $EtO_2C{-}CH(CO_2Et){-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}N$

e) $C_6H_5{-}CHOH{-}CH_2OH \xrightarrow{[H^+]} C_6H_5{-}CH_2{-}CH{=}O + H_2O$

f) $2\,C_6H_5{-}CH{=}O \xrightarrow[H_2O]{OH^-} C_6H_5{-}CH_2OH + C_6H_5{-}COOH$

⇨ 10.14

10.3

Identifiez, dans les enchaînements de réactions suivants, les composés A, B, C, ... S.

a) $EtO_2C{-}(CH_2)_5{-}CO_2Et \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ EtO^-}$ **A** $(C_9H_{14}O_3) + EtOH$

A $+ H_2O[H^+] \rightarrow$ **B** $(C_7H_{10}O_3) + EtOH \xrightarrow{\Delta}$ **C** $(C_6H_{10}O) + CO_2$

A $+ Na \rightarrow$ **D** $(C_9H_{13}O_3Na) + 1/2\ H_2$

D $+ CH_3Br \rightarrow$ **E** $(C_{10}H_{16}O_3) + NaBr$

E $\xrightarrow[\Delta]{H_2O[H^+]}$ **F** $+ CO_2$

b) **G** $+ CH_3MgBr \rightarrow$ **H** $+$ **I**

H $+ Ph{-}CH{=}O$, puis $H_2O \rightarrow$ **J** $+ BrMgOH$

J $+ H_2O \xrightarrow{[Hg^{++}]}$ **K** $\xrightarrow{K_2CrO_4}$ **L** $+ H_2O$

$CH_3CH_2CH_2COOH + SOCl_2 \rightarrow$ **M** $+ HCl + SO_2$

M $+ C_6H_6 \xrightarrow{[AlCl_3]}$ **N** $+ HCl$

N $\xrightarrow{SeO_2}$ **L** $+ H_2O$

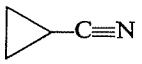
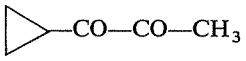
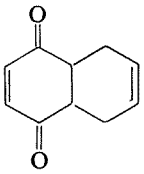
c) **O** $\xrightarrow{KMnO_4\ dilué}$ **P** $\xrightarrow{[H^+]}$ **Q** $+ H_2O$

Q $\xrightarrow{NH_3}$ **R** $\xrightarrow{CH_3Br}$ **S**

P $\xrightarrow{HIO_4} O{=}CH{-}(CH_2)_4{-}CH{=}O + H_2O$

⇨ 10.15

10.4 Proposez un schéma de synthèse permettant de réaliser les transformations suivantes en un minimum d'étapes. Vous disposez, outre la matière première indiquée, de tout composé organique ou minéral qui vous paraîtra nécessaire.

	Composé de départ	*Composé d'arrivée*
a)	$HOOC—CH_2—CO—CO—CH_2—COOH$	$HOOC—CH_2—C(OH)(COOH)—CH_2—COOH$
b)	$CH_3—CHCl—CH_3$	$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CO—CH_3$
c)		
d)	$CH_3—CHOH—CH_2—CH_2OH$	$BrCH_2CH_2CH_2CH_2Br$
e)	$Ph—CH_2—CH=O$	$Ph—CHOH—COOH$
f)	$tBu—COCH_3$	$tBu—CO—CH_2—CO—CH_3$
g)	$CH_3—CO—CH_3$	$CH_3—CO—CH=CH_2$
h)		
i)	$CH_3—CH_2—CHCl—CH_3$	$CH_3—CH_2—CH(H_3C)—CH(NH_2)—CO_2H$
j)	CH_3CH_2COOH	$CH_3—CH(COOH)—COOH$
k)	$HC\equiv CH$	$CH_3—CHOH—COOH$
l)	$EtO_2C—CH_2—CO_2Et$	$CH_3CH_2—CH(CH_3)—COOH$
m)	$CH_3—C(CH_3)=CH_2$	$(CH_3)_2C(OH)—CH_2—COOH$

⇨ 10.16

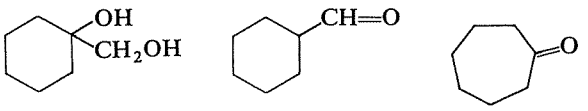
10.5 Un composé $C_4H_6O_6$ réagit avec l'alcool éthylique selon le bilan

$$C_4H_6O_6 + 2\,CH_3CH_2OH \rightleftarrows C_8H_{14}O_6 + 2\,H_2O$$

On peut, d'autre part, dédoubler ce composé en deux énantiomères. Ces informations permettent-elles de l'identifier ?

⇨ 10.17

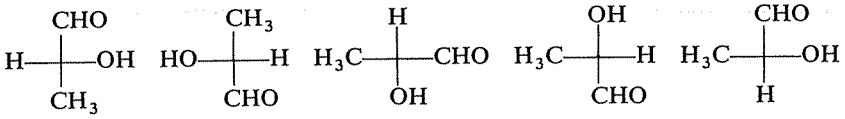
10.6 Pourquoi la déshydratation du diol **A** donne-t-elle l'aldéhyde **B** plutôt que la cétone **C** ?



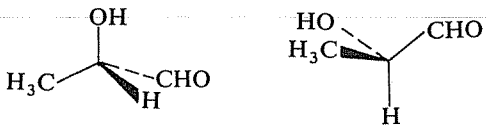
A **B** **C**

⇨ 10.18

10.7 Parmi les représentations suivantes (en convention de Fischer et en perspective), quelles sont celles qui correspondent à la même configuration de la molécule considérée ?



A **B** **C** **D** **E**



F **G**

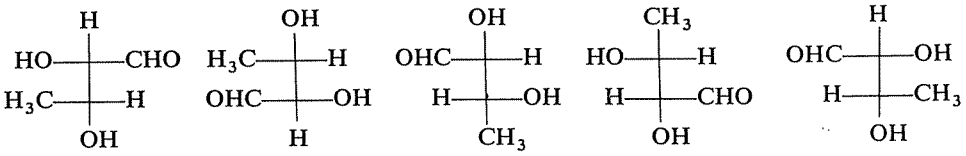
⇨ 10.19

10.8 Parmi les représentations suivantes,

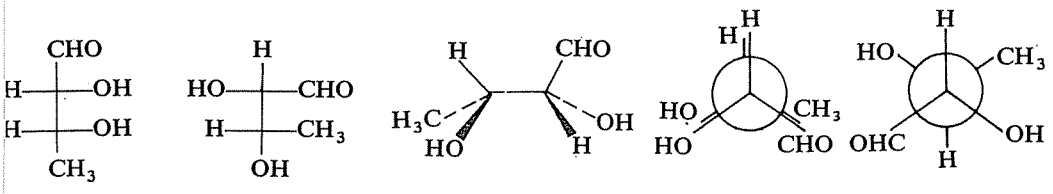
— quelles sont celles qui décrivent la molécule considérée dans la même configuration *et* dans la même conformation ?

— quelles sont celles qui décrivent cette molécule dans la même configuration, mais dans des conformations différentes ?

— quelle est la nature de la relation (énantiomérie, diastéréoisomérie) entre les diverses configurations envisagées pour cette molécule ?



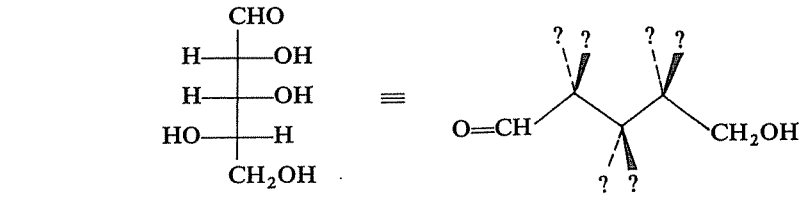
A **B** **C** **D** **E**

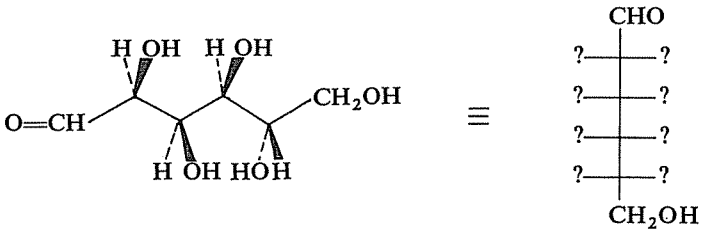


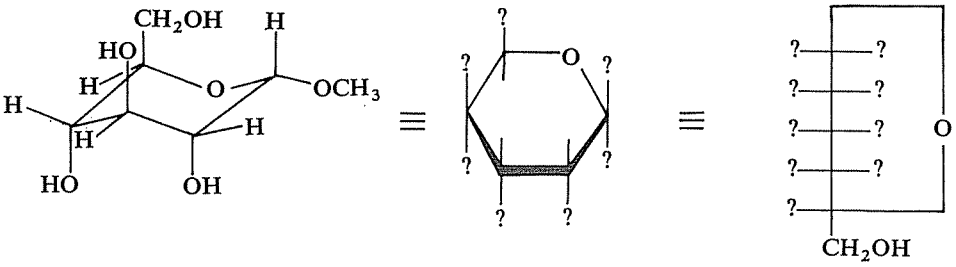
F G H I J

⇨ 10.20

10.9 Effectuez les transpositions demandées, d'un système de représentation à un autre, en complétant les chémas proposés.







⇨ 10.22

10.10 On dispose des informations suivantes, à propos d'un aldopentose **A** appartenant à la série D. Pouvez-vous établir la structure et la configuration de **A**, **B**, **C** et **D** ?

$$\mathbf{A} \xrightarrow{HNO_3} \mathbf{B}\,(C_5H_8O_7),\ \text{inactif et indédoublable}$$

$$\mathbf{A} \xrightarrow{\text{Synthèse de Kiliani}} \mathbf{C}\,(C_6H_{12}O_6) + \mathbf{D}\,(C_6H_{12}O_6)$$

$$\mathbf{C} \xrightarrow{HNO_3} \mathbf{E}\ (C_6H_{10}O_8),\ \text{optiquement actif}$$

$$\mathbf{D} \xrightarrow{HNO_3} \mathbf{F}\ (C_6H_{10}O_8),\ \text{optiquement inactif}$$

⇨ 10.21

10.11

Deux aldohexoses **A** et **B**, appartenant tous deux à la série D, donnent le même diacide actif lorsqu'on les oxyde par l'acide nitrique.

A la suite d'une dégradation de Wöhl, ils donnent respectivement deux aldopentoses **A'** et **B'** . **A'**, oxydé par l'acide nitrique, donne un diacide optiquement actif **A''** et, dans les mêmes conditions, **B'** donne un diacide inactif indédoublable **B''**.

Exercez-vous à nouveau à développer un raisonnement logique pour établir la configuration des deux aldohexoses **A** et **B**.

⇨ 10.23

10.12

Nous sommes à la fin du XIXe siècle; trois chimistes qui essaient de déterminer la structure du glucose discutent de leurs résultats respectifs.

Le premier dit : « J'ai constaté que le glucose réduit la liqueur de Fehling, il contient donc une fonction aldéhyde; mes essais d'hydrogénation m'ont d'autre part montré, compte tenu de la quantité d'hydrogène absorbée, que le glucose ne contient qu'un groupe carbonyle. »

Le second dit : « Le glucose réagit avec la phénylhydrazine et, dans cette réaction, chaque molécule de glucose consomme deux molécules de phénylhydrazine; il y a donc deux groupes carbonyles. »

Enfin le troisième affirme : « Il est impossible de former un acétal diméthylique comme on en forme normalement avec les aldéhydes; on ne peut introduire, dans les conditions de cette réaction, qu'un groupe méthyle dans chaque molécule de glucose. Celui-ci ne contient donc pas de fonction aldéhyde. »

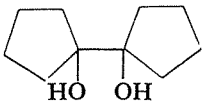
Imaginez que, grâce à un voyage dans le passé, vous vous trouviez au milieu de ces trois chimistes, en sachant ce que l'on sait actuellement de la structure du glucose; ne pourriez-vous les mettre d'accord et leur expliquer que leurs résultats ne sont pas incompatibles ?

⇨ 10.25

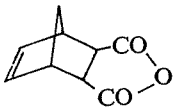
RÉPONSES

10.13
10.1

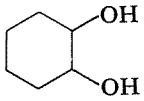
a) **A** :



b) **B** :

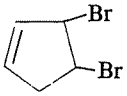


c) **C** :



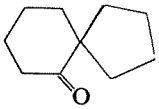
d) **D** : C_6H_5—CO—CHO

e) **E** :



F :

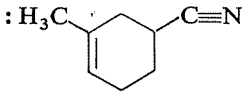
f) **G** :



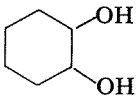
g) **H** : Ph—CO—CH_2—CO—Ph

h) **I** : Ph—CO—CH(CH_3)—CO—Ph

i) **J** :



j) **K** :



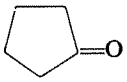
k) **L** : Ph—CHOH—COOH

l) **M** : CH_3CH_2—CH(COOEt)—CH=O

m) **N** : CH_3—CH(COOEt)—CO—CH_2CH_3

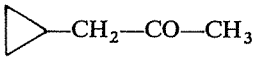
n) **O** : CH_3—CHOH—CH_2—CH_2—COOH

o) **P** : CH_3—CH=O; **P′** :



p) **Q** : CH_3—CO—CH(CO_2Et)—

R :

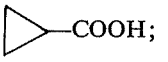


q) Aucune réaction possible (pas de H en α)

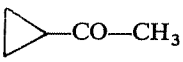
r) **T** : HOOC—CH=O

s) **U** : $(C_6H_5)_2$C(OH)—COOH

t) **V** :



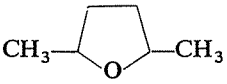
; **W** :



u) **X** : C_6H_5—$COCH_3$

v) **Y** : CH_3—CHOH—CH_2—CH_2—COOH

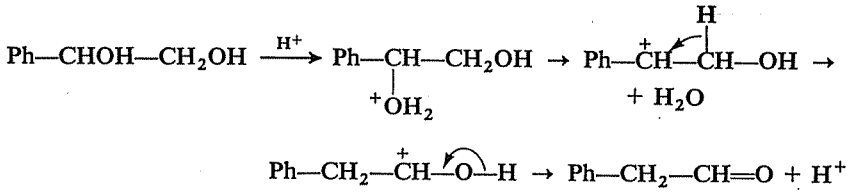
w) **Z** :



10.14
10.2

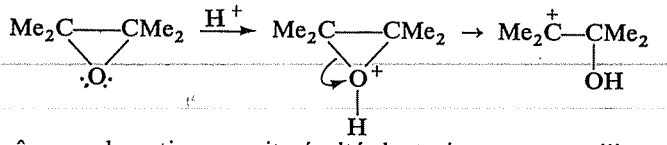
Les réactions présentant une analogie sont : a) et e), b) et d), c) et f)

• *Pour* a) *et* e), il s'agit des deux seules réactions de la liste s'effectuant en milieu acide et il était facile de remarquer cette particularité. La réaction e) doit vous être bien connue : c'est la déshydratation d'un α-diol, donnant lieu au « réarrangement pinacolique »; elle se schématise ainsi :

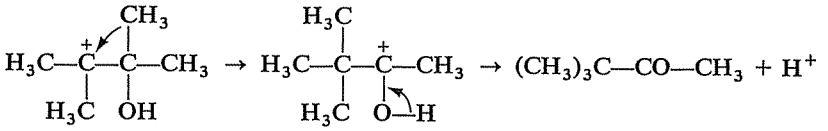


(Remarque : la création, formellement possible, du carbocation Ph—CHOH—CH_2^+ n'est pas à retenir ici car Ph—$\overset{+}{C}$H—CH_2OH est beaucoup plus stable, par suite de son caractère secondaire et, surtout, du fait de la résonance possible avec le cycle benzénique).

Il reste à interpréter la réaction a) : en milieu acide, il n'y a pas d'autre éventualité possible que la protonation de l'oxygène de l'époxyde puis, les mêmes causes produisant les mêmes effets, la liaison C—O se rompt (comme dans un alcool protoné) et ainsi se trouve engendré un carbocation du type —$\overset{+}{C}$—C(OH)—, comme dans la déshydratation d'un α-diol :

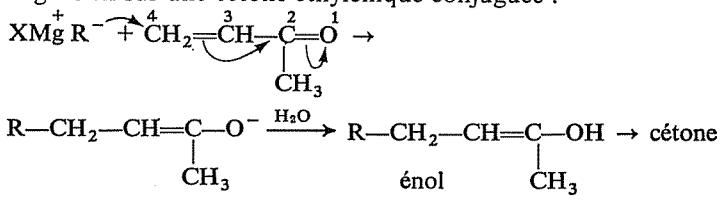


Ce même carbocation aurait résulté du traitement en milieu acide du diol $Me_2C(OH)$—$C(OH)Me_2$ et (les mêmes causes continuant à produire des mêmes effets ou, si vous préférez, un carbocation n'ayant pas la « mémoire » de son origine) l'évolution ultérieure est la même :



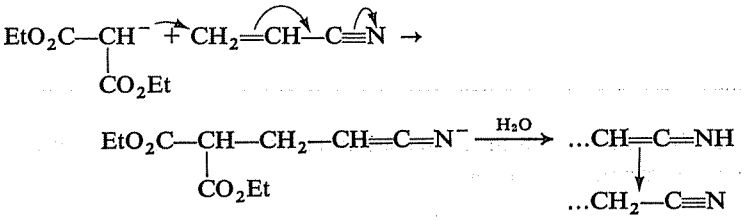
• *Pour* b) *et* d), il s'agit dans les deux cas d'une attaque nucléophile « en 4 » sur un système de deux doubles liaisons conjuguées, dont l'une comporte un hétéroatome fortement électronégatif.

b) est la réaction, que vous devez connaître [cf. 5.2e) et 5.32], d'un organomagnésien sur une cétone éthylénique conjuguée :

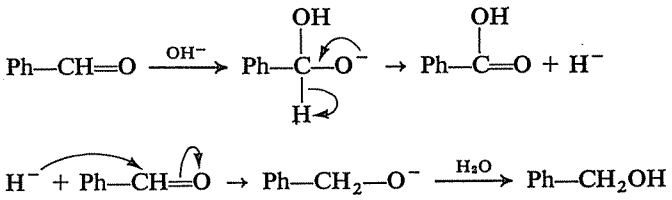


Dans d), le système conjugué est celui de l'acrylonitrile CH_2=CH—CN; cherchez à identifier l'agent nucléophile qui l'a attaqué et à écrire un schéma analogue à celui qui précède.

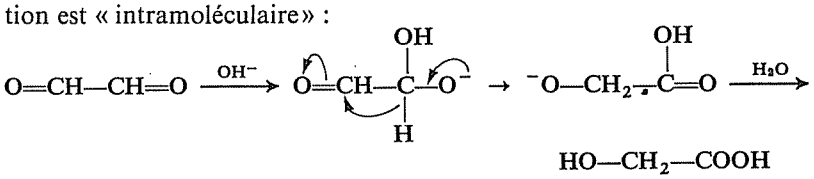
L'agent nucléophile est le carbanion $EtO_2C—\bar{C}H—CO_2Et$ résultant de l'attaque du malonate d'éthyle par la base :



• *Dans le cas de* c) *et* f), vous connaissez également l'une des deux réactions : f) est une réaction de Cannizzaro, au cours de laquelle deux fonctions aldéhydes se « dismutent », l'une étant oxydée et l'autre réduite, à la suite du transfert d'un ion hydrure H^- entre elles :



Dans c) de même, deux fonctions aldéhydes sont « dismutées » ; la seule particularité est qu'elles appartiennent à la même molécule et que la réaction est « intramoléculaire » :



Vous observerez que cette réaction peut également être envisagée comme un réarrangement benzylique dans le composé α-dicarbonylé

$$O=CH—CH=O.$$

10.15
10.3

a) $EtO_2C—(CH_2)_5—CO_2Et \rightarrow A \begin{cases} \nearrow B \rightarrow C \\ \searrow D \rightarrow E \rightarrow F \end{cases}$

Le « nœud » du problème est la première réaction, qui est une condensation de Claisen intramoléculaire, entre les deux fonctions du diester.

⇨ 10.26

b) $G \rightarrow \begin{cases} I \\ H \rightarrow J \rightarrow K \rightarrow L \leftarrow N \leftarrow M \leftarrow CH_3CH_2CH_2COOH \end{cases}$

La branche Pr—COOH → **L** n'offre pas de difficultés particulières et permet d'identifier **L**, d'où vous pourrez « remonter » à **G**.

⇨ 10.28

c) **O** → **P** → **Q** → **R** → **S**

$$\begin{array}{c} \mathbf{P} \\ \downarrow \\ O{=}CH{-}(CH_2)_4{-}CH{=}O \end{array}$$

P est le cyclohexanediol-1,2. ⇨ 10.27

10.16
10.4

a) Réarrangement benzylique, par chauffage en milieu basique (OH^-).

b) Synthèse acétoacétique :

$$CH_3COCH_2CO_2Et \xrightarrow[2)\ iPrCl]{1)\ NaNH_2} CH_3COCH(iPr)CO_2Et \xrightarrow{H_2O[H^+]} CH_3{-}CO{-}iBu$$

c) EtMgBr, puis H_2O →  —COEt; SeO_2 →  —CO—CO—CH_3

d) H_2SO_4 → Butadiène-1,3; Br_2 → Dibromo-1,4 butène-2 (+ Dibromo-1,2 butène-3); H_2 → Dibromo-1,4 butane

e) SeO_2 → Ph—CO—CH=O; OH^- → Ph—CHOH—COOH

f) NH_2^- → tBu—CO—CH_2^-; CH_3CO_2Et (Claisen) → tBu—CO—CH_2—CO—CH_3

g) OH^- → $CH_3COCH_2^-$; $H_2C{=}O$ (aldolisation) → $CH_3COCH_2CH_2OH$; déshydratation → $CH_3COCH{=}CH_2$

h) Butadiène → produit attendu (Réaction de Diels-Alder)

i) Synthèse malonique → $CH_3{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}COOH$; Cl_2 → acide α-chloré; NH_3 → acide α-aminé

j) Cl_2 → acide α-chloré; KCN → $CH_3{-}CH(CN){-}COOH$; hydrolyse → $CH_3{-}CH(COOH)_2$

k) H_2O → acétaldéhyde; HCN → $CH_3{-}CHOH{-}CN$; hydrolyse → $CH_3{-}CHOH{-}COOH$

l) Na, puis MeBr → $EtO_2C{-}CH(Me){-}CO_2Et$; Na, puis EtBr →

$$EtO_2C{-}\underset{\underset{Et}{|}}{\overset{\overset{Me}{|}}{C}}{-}CO_2Et$$

; hydrolyse, puis décarboxylation → Et—CH(Me)—COOH

m) HOCl → $Me_2C(OH){-}CH_2Cl$; KCN → $Me_2C(OH){-}CH_2{-}CN$; hydrolyse → $Me_2C(OH){-}COOH$

10.17
10.5

Le nombre d'oxygènes par rapport au nombre de carbones laisse supposer qu'il y a une ou plusieurs fonctions acides dans ce composé; d'autre part, une réaction réversible mettant en jeu un alcool et produisant de l'eau a de grandes chances d'être une estérification.

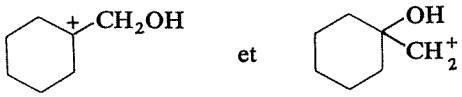
Le bilan de cette réaction montre alors que le composé doit contenir deux fonctions acides et, dans ces conditions, les deux oxygènes restant ne peuvent correspondre qu'à deux fonctions alcools.

Vous pouvez maintenant envisager la (ou les) formule(s) développée(s) répondant à ces caractéristiques.

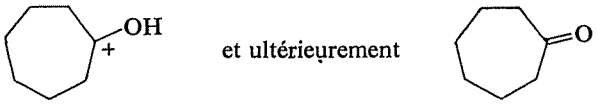
⇨ 10.29

D'abord une question préalable : comment peut-on envisager effectivement la double éventualité signalée ? Comment ces deux produits se formeraient-ils ? **10.18** *10.6*

La déshydratation d'un α-diol commence par la formation d'un carbocation, à la suite de la protonation de l'un des hydroxyles. Les deux carbocations possibles sont ici :



Le premier conduit, par migration d'un hydrogène, à C_6H_{11}—CH=O alors que, dans le second, la liaison qui migre ne peut être qu'un maillon du cycle, qui s'agrandit pour donner

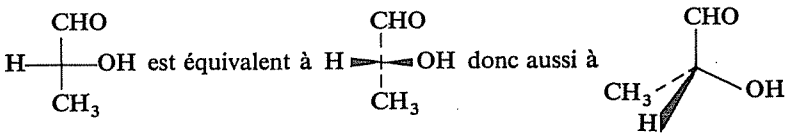


Le premier carbocation, tertiaire, se forme plus facilement, d'où la prédominance de l'aldéhyde dans les produits de la réaction.

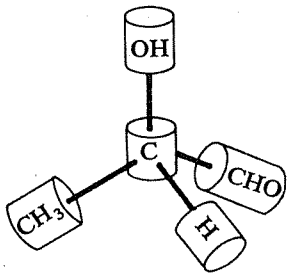
A, **B** et **G** sont identiques, et correspondent à l'un des énantiomères; **C**, **D**, **E** et **F** sont identiques également, et correspondent à l'autre énantiomère. **10.19** *10.7*

Si votre réponse personnelle était correcte, passez à la suite. Sinon, vérifiez par vous-même, jusqu'à être vraiment convaincu(e), la réponse donnée ci-dessus.

Il est peut-être utile de vérifier que vous interprétez bien la représentation conventionnelle de Fischer; par exemple :



Pour cet exercice, et surtout pour le suivant, des modèles moléculaires sont une aide précieuse. Si vous n'avez pas la possibilité d'utiliser de « vrais » modèles, vous pouvez en fabriquer, approximatifs mais suffisants pour ce genre de travail, avec des morceaux de fil de fer et des bouchons sur lesquels vous écrirez le symbole des substituants:



10.20
10.8

A, **C**, **D** et **H** ont même configuration *et* même conformation.

F et **I** sont également en tous points identiques, et ont d'autre part la même configuration que (**A**, **C**, **D**, **H**), mais dans une conformation différente de la leur.

E et **J** ont la même configuration et sont énantiomères de (**A**, **C**, **D**, **H**, **F**, **I**), mais ils sont dans deux conformations différentes.

G et **B** ont aussi tous deux la même configuration et sont diastéréoisomères à la fois de (**A**, **C**, **D**, **H**, **F**, **I**) et de (**E**, **J**).

La comparaison directe des représentations de Fischer présente une certaine difficulté. Vous aurez avantage, si vous n'avez pas vu clair « du premier coup d'œil », à les traduire d'abord (sans vous tromper) en représentation perspective ou de Newman.

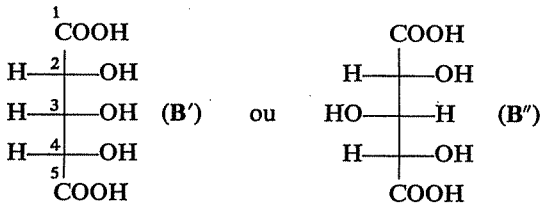
Et surtout, utilisez les modèles moléculaires que vous aurez fabriqués (cf. 10.19).

10.21
10.10

Il est inutile d'amorcer un raisonnement si vous n'êtes pas sûr(e) de bien connaître les réactions mises en jeu, y compris éventuellement leurs aspects stéréochimiques. Ecrivez-les, puis vérifiez votre réponse en 10.24.

⇨ 10.24

Le diacide obtenu par oxydation de **A** peut être

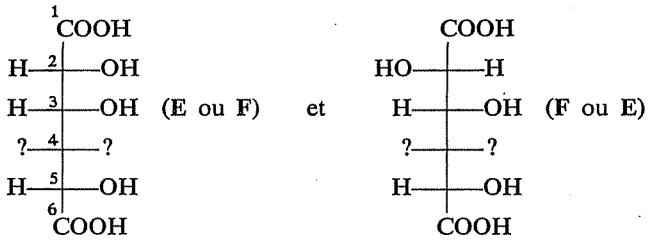


En effet, il appartient à la série D donc la configuration de son carbone 4 est déterminée : H—4—OH; d'autre part, il est inactif, donc il possède un plan de symétrie et la configuration de son carbone 2 doit être la même que celle de son carbone 4.

Par contre, le carbone 3 peut avoir l'une ou l'autre de ses deux configurations possibles, sans que le diacide cesse d'être inactif (plan de symétrie conservé).

Les observations faites à partir de **C** et **D** vous permettront de lever cette indétermination.

Les deux acides **E** et **F** sont différents par la configuration de leur carbone 2 (nouveau carbone asymétrique créé par la synthèse de Kiliani), mais ils ont, pour les autres carbones asymétriques, la même configuration que l'aldopentose **A** ou que le diacide **B**. Ils peuvent donc être représentés par :

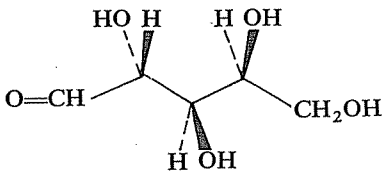


où le carbone 4 est l'ancien carbone 3 du diacide **B**.

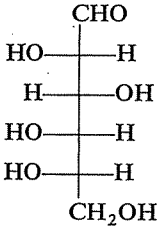
Si le carbone 4 de **E** et **F** avait la configuration HO—|—H, ces deux diacides seraient optiquement actifs; mais si ce carbone a la configuration H—|—OH, la représentation de gauche est celle d'un composé inactif (donc **F**) et celle de droite celle d'un composé actif (donc **E**).

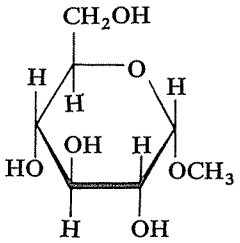
La configuration de **B** (et par suite celle de **A**) est donc celle de la représentation **B'**.

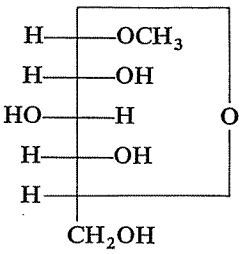
10.22
10.9



(Pour faire correspondre la représentation perspective avec la projection de Fischer, il faut mettre mentalement la molécule dans une conformation telle que toutes les liaisons C—H et C—OH des carbones asymétriques soient éclipsées et « du même côté » de la chaîne carbonée supposée redressée en ligne droite.)







10.23
10.11

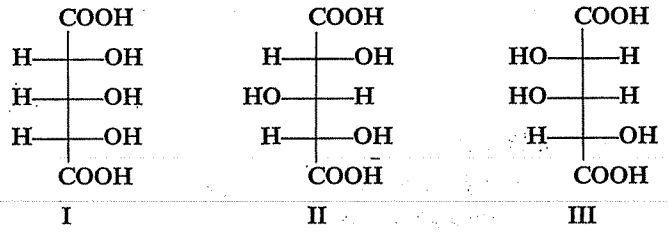
Assurez-vous d'abord que vous avez une idée exacte des réactions mises en jeu (oxydation par HNO_3, dégradation de Wöhl). Ecrivez ces réactions, puis reportez-vous à 10.24.

⇨ 10.24

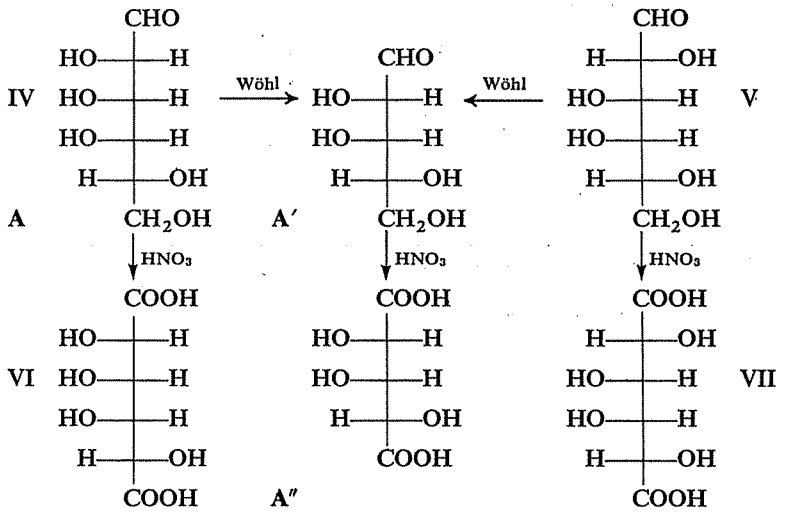
Une première méthode pour résoudre le problème posé consisterait à établir la liste des huit aldohexoses de la série D, puis à chercher parmi eux ceux qui, par oxydation nitrique, pourraient donner un même diacide actif et qui, à la suite d'une dégradation de Wöhl, donneraient des aldopentoses répondant aux caractères annoncés.

Une autre approche vous est proposée ici; vous pourrez éventuellement vérifier que les deux raisonnements conduisent à la même conclusion.

Il y a trois diacides HOOC—CHOH—CHOH—CHOH—COOH de la série D :

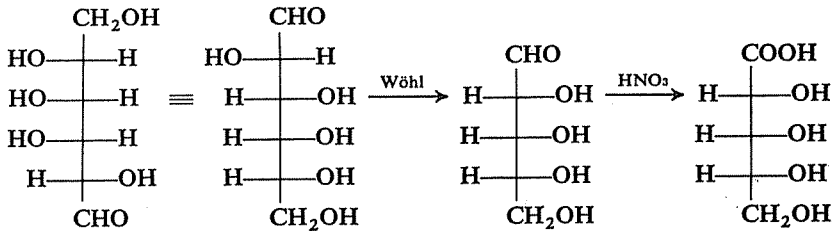


et un seul (III) est optiquement actif. C'est donc **A″** et deux formules seulement (IV et V) sont possibles pour **A**, différant par la configuration du carbone 2. L'oxydation de IV donne un diacide actif (VI), alors que celle de V donne un diacide inactif (VII). **A** a donc la structure IV.



Un seul autre aldohexose peut donner par oxydation le diacide VI; c'est celui dans lequel les deux fonctions terminales sont « permutées » il se

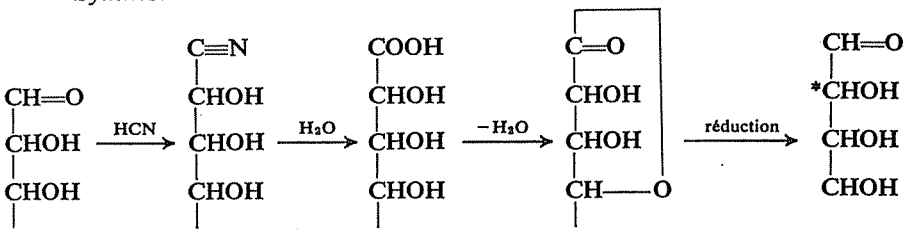
vérifie d'autre part que l'aldopentose obtenu à partir de lui par dégradation de Wöhl conduit par oxydation à un diacide inactif.



— *Oxydation par l'acide nitrique :* **10.24**

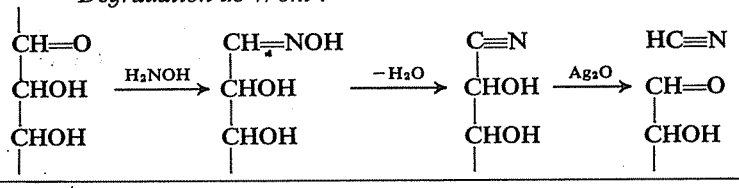
$$HOH_2C—(CHOH)_n—CH=O \xrightarrow{HNO_3} HOOC—(CHOH)_n—COOH$$

— *Synthèse de Kiliani :* **10.21 10.23**



Cette synthèse n'étant pas stéréospécifique, on obtient un mélange des deux énantiomères relativement au nouveau carbone asymétrique (*).

— *Dégradation de Wöhl :*

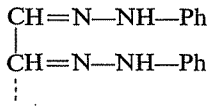


L'apparente contradiction entre les faits d'observation rapportés ici — effectivement tous encore exacts et vérifiables de nos jours — a pour origine et explication l'existence de deux formes tautomères du glucose : forme ouverte aldéhydique et forme cyclique hémiacétalique **10.25 10.12**

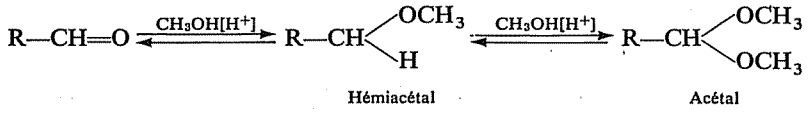
$$\underset{A}{HOH_2C—(CHOH)_4—CH=O} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \underset{B}{HOH_2C—\underbrace{CH—(CHOH)_3—CH}_{O}—OH}$$

En présence d'un réactif de la fonction aldéhyde, comme la liqueur de Fehling, l'équilibre se déplace dans le sens 2 au fur et à mesure de la disparition de la forme **A** et *la totalité du glucose réagit comme s'il avait la structure* **A**, se transformant par oxydation en acide $HOH_2C—(CHOH)_4—COOH$.

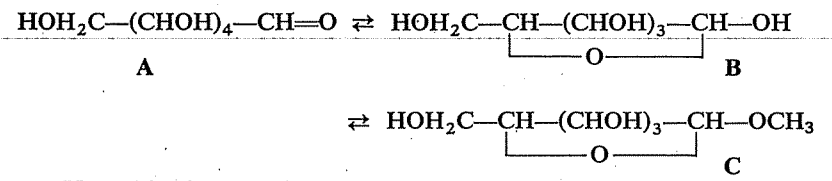
La phénylhydrazine, réactif habituel du groupe carbonyle, donne avec le glucose une réaction complexe à laquelle participe la fonction alcool secondaire en α de la fonction aldéhyde. Elle est oxydée en cétone, qui réagit pour son compte avec une seconde molécule de phénylhydrazine et on obtient une osazone :



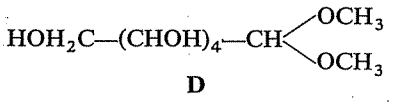
Pour expliquer le dernier point, il est bon de rappeler d'abord le comportement habituel des aldéhydes en présence d'alcool méthylique et en milieu acide :



La forme cyclique du glucose a la structure d'un hémiacétal interne et, si elle peut de façon très normale conduire à un acétal en présence d'alcool méthylique, elle ne peut cependant réagir avec plus d'une molécule de ce dernier :

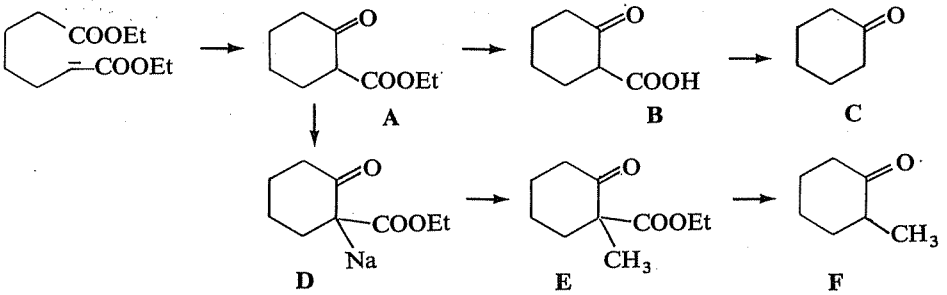


Une objection pourrait cependant être faite à vos explications par l'un de vos interlocuteurs; avec la liqueur de Fehling, la fonction aldéhyde manifeste son existence; pourquoi n'en est-il pas de même ici, et pourquoi n'obtient-on pas, au moins partiellement, l'acétal diméthylique de la forme linéaire

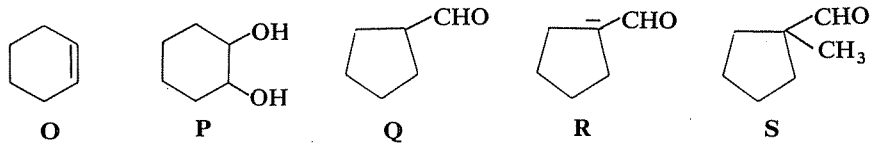


⇨ 10.30

10.26
10.15a
10.3a



Retournez à 10.3b) *ou* 10.15b)



10.27 *10.15c* *10.3c*

G : $CH_3—C{\equiv}CH$

H : $CH_3—C{\equiv}C—MgBr$

I : CH_4

J : $Ph—CHOH—C{\equiv}C—CH_3$

K : $Ph—CHOH—CO—CH_2CH_3$

L : $Ph—CO—CO—CH_2CH_3$

M : $CH_3CH_2CH_2COCl$

N : $CH_3CH_2CH_2—CO—Ph$

Retournez à 10.3c) *ou* 10.15c)

10.28 *10.15b* *10.3b*

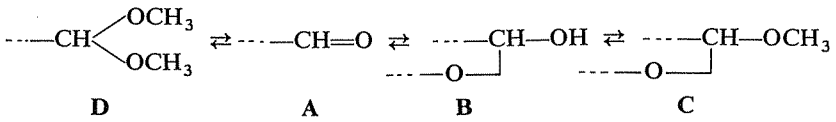
$HOOC—CHOH—CHOH—COOH$ et $HOOC—C(OH)(CH_2OH)—COOH$

Seule la première peut être celle d'un composé présentant des stéréoisomères (pas de carbone asymétrique dans la seconde).

10.29 *10.17* *10.5*

La formation de l'acétal diméthylique **D** de la forme aldéhydique **A** est parfaitement envisageable et, en définitive, on a donc un équilibre général entre **A**, **B**, **C** et **D** :

10.30 *10.25* *10.12*



Comme dans toute réaction réversible, la proportion des produits formés lorsque l'équilibre est atteint dépend de leur différence de stabilité ou, en termes thermodynamiques, du « ΔG » de la réaction D ⇄ C.

En l'occurrence, si ce critère est en faveur de **C**, ce qui est le cas, on explique que l'acétal cyclique soit pratiquement le seul produit de la réaction.

CHAPITRE **11**

Mécanismes réactionnels*

Ce chapitre ne correspond pas à des objectifs vraiment nouveaux et distincts de ceux des précédents chapitres, dont il est en fait le complément. Ces exercices ne visent pas à développer une étude générale des mécanismes réactionnels, mais seulement à compléter, à propos de certaines réactions, le travail que vous avez fait jusqu'ici.

Vous êtes supposé(e) connaître

• *Les notions générales impliquées dans l'étude des mécanismes :*

Stéréochimie — *Géométrie moléculaire, configurations, stéréoisomérie, activité optique.*
Nomenclature des configurations (R, S, Z, E).

Structure électronique — aspect électronique des réactions
Effets inductif et mésomère, stabilisation par résonance; formation, stabilité et comportement des intermédiaires (radicaux libres, carbocations, carbanions).

Cinétique — *Relation entre vitesse et concentration des réactifs, ordre partiel, ordre global, molécularité; énergie d'activation, état de transition.*

• *Les données principales (étapes successives, conséquences stéréochimiques) concernant le mécanisme des réactions suivantes :*

Substitutions — *Radicalaire (halogénation sur un carbone saturé)*
Nucléophile sur un carbone saturé (halogénures, alcools, S_N1, S_N2*).*
Nucléophile sur un carbone insaturé (esters, chlorures d'acides, addition-élimination).
Electrophile (cycle benzénique).

(*) Ce chapitre couvre la matière des chapitres 21 (configurations absolues et nomenclature), 26 et 27 du *Cours de Chimie organique.*

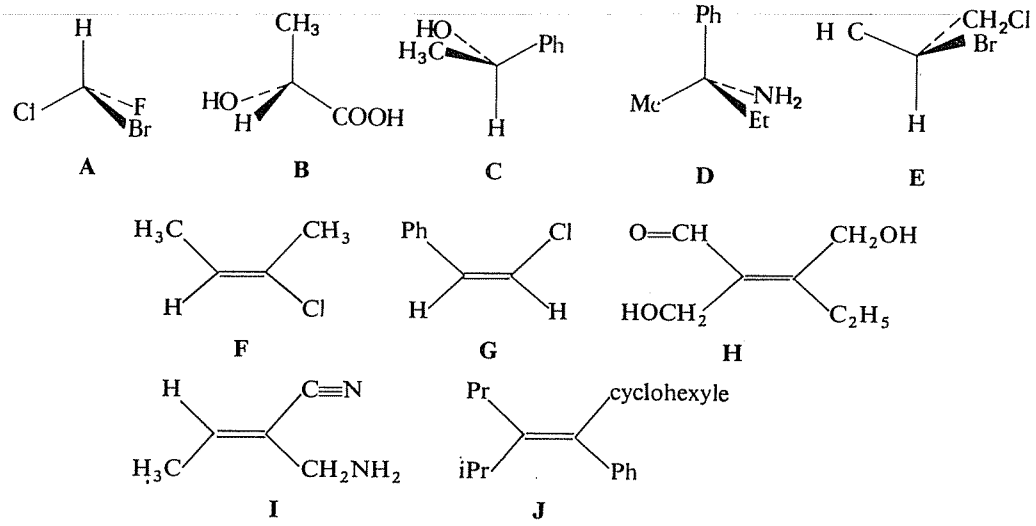
Additions	*Electrophile (doubles et triples liaisons, cyclopropane).*
	Nucléophile (groupe carbonyle, nitriles, époxydes, systèmes conjugués).
	Hydrogénation catalytique des doubles liaisons.
Eliminations	*β-élimination (dérivés monohalogénés et dihalogénés, alcools, hydroxydes d'ammonium quaternaires;* E1, E2*).*
Réarrangements	*Pinacolique et benzylique.*

Vous devez devenir capable de

- *Reconnaître, au vu d'un bilan, l'appartenance d'une réaction à l'un des types énumérés ci-dessus, et faire une hypothèse raisonnable quant à son mécanisme.*

- *Expliquer ou prévoir la stéréospécificité ou la non-stéréospécificité d'une réaction, la configuration des produits formés, des différences de réactivité entre termes analogues.*

11.1 Groupez les molécules ci-après en quatre listes correspondant respectivement aux configurations R, S, Z et E.



⇨ 11.16

11.2 Parmi les cinq affirmations suivantes, une seule est exacte; laquelle?

Si on compare l'effet d'une même élévation de température sur la vitesse de deux réactions, on observe que l'accélération est plus grande pour :

A) la réaction la plus exothermique (ou la moins endothermique);

B) la réaction la moins exothermique (ou la plus endothermique)

C) la réaction qui a la plus grande énergie d'activation;

D) la réaction qui a la plus faible énergie d'activation;

E) la réaction la plus lente dans les conditions antérieures.

⇨ 11.19

11.3

Les propositions suivantes sont-elles exactes ou inexactes ?

A) Une réaction qui comporte un intermédiaire plan, ou qui s'effectue à partir d'une molécule plane, ne peut être stéréospécifique.

B) Une réaction stéréospécifique est une réaction qui, effectuée sur un mélange de stéréoisomères, n'affecte que l'un d'eux.

C) Une réaction non stéréospécifique conduit toujours à un mélange de stéréoisomères et une réaction stéréospécifique à un seul stéréoisomère.

D) Entre deux réactions s'effectuant sur le même composé initial, celle qui conduit au produit le plus stable est toujours la plus rapide.

E) « Etat de transition » et « énergie d'activation » sont deux notions étroitement en rapport l'une avec l'autre.

F) L'intervention d'un catalyseur se traduit par une diminution de l'énergie d'activation nécessaire à une réaction.

G) Un réaction bimoléculaire est toujours expérimentalement trouvée d'ordre 2.

H) Les réactions E1 et S_N1 ont une première étape commune et un intermédiaire commun; il en est de même, d'autre part, des réactions E2 et S_N2.

I) L'hydrogénation totale de sa triple liaison transforme le méthyl-4 pentyne-1 ol-3 de configuration R en un alcool saturé de configuration S.

⇨ 11.18

Substitution radicalaire — Halogénation des alcanes

11.4

Vous connaissez le mécanisme radicalaire en chaîne selon lequel s'effectue la chloration photochimique d'un alcane. On peut en imaginer un autre qui, sur le papier, paraît tout aussi « valable » :

Initiation : $Cl_2 \xrightarrow{\text{lumière}} 2\,Cl\cdot$

Propagation : $\begin{cases} RH + Cl\cdot \rightarrow R{-}Cl + H\cdot \\ H\cdot + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl\cdot \end{cases}$

Si la nature préfère l'un à l'autre, ce ne peut être qu'en fonction de facteurs énergétiques. Vérifiez que le schéma habituellement admis est en effet plus favorable, en prenant dans le tableau ci-dessous les valeurs d'énergies de liaison dont vous aurez besoin (kJ/mole, à 25°).

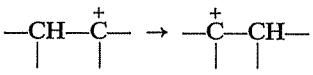
H—H	435,5	H—Cl	431,4	C—Cl	338,6
Cl—Cl	242,4	H—I	298,4	C—I	213,2
I—I	150,9	C—H	413,8		

⇨ 11.17 (21) (23)

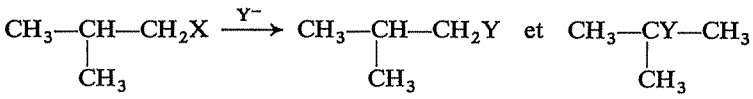
11.5

Utilisation de molécules marquées — Réarrangement de carbocations

On peut observer, dans certaines réactions, un « réarrangement » de carbocations selon le schéma

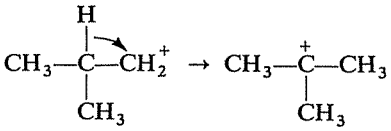


Ainsi, à l'occasion d'une substitution de X par Y dans $(CH_3)_2CH—CH_2X$, on obtient souvent un mélange de deux composés dont l'un correspond au, carbocation normal $(CH_3)_2CH—CH_2^+$ et l'autre au carbocation réarrangé $(CH_3)_3C^+$:

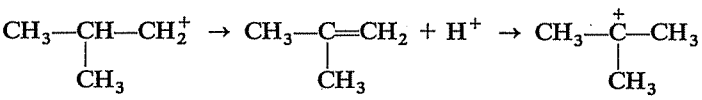


A priori, deux schémas sont possibles pour expliquer ce réarrangement :

— un transfert « concerté » intramoléculaire de H^- :



— le passage par un alcène (déprotonation, puis reprotonation conforme à la règle de Markownikov) :



Si la substitution de X par Y est effectuée dans un milieu contenant de l'eau lourde D_2O et un acide deutérié (D_2O/D^+), on obtient simultanément de l'alcool tertiobutylique et celui-ci ne contient pas de deutérium lié à un carbone (ainsi que le montre la spectroscopie).

Peut-on tirer argument de cette observation pour éliminer l'un des deux mécanismes envisagés ?

⇨ 11.20

Utilisation des molécules marquées — Réaction aldéhydes/eau **11.6**

Entre un aldéhyde et l'eau, en milieu acide, il se produit un échange permanent d'oxygène qui peut être mis en évidence en utilisant de l'eau marquée avec l'isotope ^{18}O; au bout d'un certain temps, on observe en effet que l'aldéhyde contient aussi de l'oxygène lourd :

$$R—CH{=}O + H_2^{18}O \rightleftarrows R—CH{=}^{18}O + H_2O$$

Pouvez-vous proposer une interprétation de cette réaction et un mécanisme en rendant compte ?

⇨ 11.22 (24)

Utilisation de molécules marquées — Hydrolyse des éthers **11.7**

Vous avez déjà eu l'occasion de constater (cf. 6.8c) que l'hydrolyse d'un éther α,β-éthylénique fournit, pour le radical non saturé, un aldéhyde (via un énol) :

$$R—CH{=}CH—O—R' \xrightarrow[{[H^+]}]{H_2O} R—CH_2—CH{=}O + R'OH$$

En opérant avec de l'eau marquée $H_2^{18}O$, on retrouve l'oxygène lourd dans l'alcool et non dans l'aldéhyde. Quelle peut être la signification de cette observation ?

⇨ 11.25

Substitution nucléophile **11.8**

Les observations suivantes peuvent-elles avoir été faites à propos de la même réaction de substitution nucléophile ?

— Le composé initial était optiquement actif et le produit obtenu ne l'est pas, mais c'est un mélange qui peut être résolu en constituants actifs.

— On a obtenu un mélange de deux isomères de position ; dans l'un le nouveau substituant se trouve lié au carbone qui portait l'ancien, dans l'autre il est lié au carbone en β de celui-ci.

— En diluant cinq fois le milieu réactionnel avec un solvant ne participant pas à la réaction, la vitesse de celle-ci a été divisée par un facteur 25.

Dans l'affirmative, donnez un exemple sur lequel ces trois observations auraient pu être faites.

⇨ 11.27

11.9

Substitution nucléophile — Alcools

L'estérification de l'alcool tertiobutylique tBuOH par HCl est répertoriée comme une réaction S_N1, car elle s'effectue en deux étapes, avec apparition intermédiaire du carbocation tBu^+, le nucléophile Cl^- n'intervenant qu'ultérieurement :

$$tBuOH \underset{}{\overset{[H^+]}{\rightleftharpoons}} tBu^+ + H_2O$$

$$tBu^+ + Cl^- \rightleftarrows tBuCl$$

Pourtant cette réaction apparaît expérimentalement d'ordre 2, son équation de vitesse étant de la forme :

$$V = k[tBuOH]\,[HCl]$$

Comment pouvez-vous expliquer cette constatation ?

⇨ 11.26

11.10

Substitution nucléophile — Elimination

En traitant par de la potasse, dans des conditions opératoires appropriées, le phényl-3 chloro-2 butane-(2R, 3R), on a obtenu un mélange de phényl-3 butène-2 et de phényl-3 butanol-2.

L'alcool que l'on peut isoler du mélange est optiquement actif, dans une configuration unique.

a) Quelle est la configuration de l'alcool (dessinez-la, nommez-la) ?

b) Que peut-on prévoir quant à la stéréochimie de l'alcène ? L'obtient-on sous une seule configuration et laquelle, ou sous la forme d'un mélange de stéréoisomères ? Dessinez et nommez cette (ou ces) configuration(s).

⇨ 11.28 (30)

11.11

Elimination

Le Diphényl-1,2 amino-1 propane est traité par l'iodure de méthyle en excès; le composé formé, mis au contact d'hydroxyde d'argent puis chauffé, fournit un alcène.

a) Identifiez cet alcène.

b) On peut mettre en évidence que l'isomère (1R, 2R) de l'amine conduit, dans ces conditions, à l'alcène sous sa forme Z, tandis que l'isomère (1R, 2S) conduit à l'alcène E.

— Représentez en perspective les composés de départ et d'arrivée dans les deux cas.

— Déduisez de ces observations le mécanisme de la réaction, et représentez son déroulement.

⇨ 11.29 (31)

Substitution électrophile

11.12

La nitration du benzène ou du toluène s'effectue avec une vitesse qui ne dépend que de la concentration en acide nitrique, et pas de celle de l'hydrocarbure.

— Quelle peut être la signification de ce fait quant au rôle cinétique de chacune des étapes de la réaction, dont vous connaissez le mécanisme ?

— Il résulte de ce fait que le benzène et le toluène, par exemple, se nitrent *séparément* à la même vitesse dans des conditions identiques. Pourtant, si on nitre un *mélange* de benzène et de toluène il se forme pendant le même temps 25 fois plus de nitrotoluène que de nitrobenzène. Comment peut-on concilier et interpréter l'ensemble de ces observations ?

⇨ 11.32

Addition électrophile

11.13

Lorsqu'on effectue l'addition du brome sur l'éthylène en présence de méthanol, on obtient, outre le dibromo-1,2 éthane, l'éther $BrCH_2CH_2—O—CH_3$.

La formation de ce composé est considérée comme une preuve que la réaction du brome sur une double liaison comporte la formation intermédiaire d'un carbocation. Pouvez-vous montrer pourquoi, en reconstituant l'ensemble des réactions ?

⇨ 11.34

Addition électrophile — Substitution nucléophile

11.14

Un des stéréoisomères du Diméthyl-3,4 hexène-3, soumis à une hydrogénation catalytique, donne du Diméthyl-3,4 hexane sous une forme inactive et indédoublable.

D'autre part, on peut préparer du Diméthyl-3,4 hexanediol-3,4 par addition de brome sur ce même stéréoisomère du Diméthyl-3,4 hexène-3, suivie de la saponification du dérivé dibromé, dans des conditions favorisant une réaction de type S_N2.

Pouvez-vous établir la configuration de l'alcène et celle du diol ?

⇨ 11.36

11.15 *Substitution nucléophile sur le groupe carbonyle*

Parmi les réactions suivantes, un certain nombre présentent une étroite analogie et peuvent être représentées par un schéma général commun.

Quelles sont ces réactions ? Proposez ce schéma.

a) Saponification d'un ester

b) Action d'un organomagnésien sur un ester

c) Action d'un organomagnésien sur un chlorure d'acide

d) Réaction entre un chlorure d'acide et un hydrocarbure benzénique

e) Aldolisation

f) Condensation d'un ester sur lui-même en présence d'une base (Claisen)

g) Action de la soude sur une cétone halogénée de la forme

$$R—CO—CX_3.$$

⇨ 11.33 (35)

RÉPONSES

11.16 **11.1** Configuration R : **B, C** — Configuration S : **A, D, E** — Configuration Z : **G, H, J** — Configuration E : **F, I.**

11.17 **11.4** Rappel : les énergies *produites* par une réaction exothermique sont affectées du signe —; les énergies *absorbées* par une réaction endothermique sont affectées du signe +.

Mécanisme « usuel » :

Initiation : $Cl_2 \xrightarrow{\text{lumière}} 2\,Cl\bullet$

Propagation : $\begin{cases} RH + Cl\bullet \rightarrow R\bullet + HCl \\ R\bullet + Cl_2 \rightarrow RCl + Cl\bullet \end{cases}$

La phase d'initiation est la même dans les deux cas, et il suffit donc de comparer les bilans énergétiques des phases de propagation.

Pour le mécanisme « usuel » :

$$\left.\begin{array}{l} 1^{re}\text{ étape } \left\{\begin{array}{ll} \text{rupture C—H} & +413{,}8 \\ \text{formation H—Cl} & -431{,}4 \end{array}\right\} \text{bilan : } -17{,}6 \\ 2^{e}\text{ étape } \left\{\begin{array}{ll} \text{rupture Cl—Cl} & +242{,}4 \\ \text{formation C—Cl} & -338{,}6 \end{array}\right\} \text{bilan : } -96{,}2 \end{array}\right\} \text{bilan global : } -113{,}8$$

Pour le mécanisme proposé :

$$\left.\begin{array}{l} 1^{re}\text{ étape}\left\{\begin{array}{ll}\text{rupture C—H} & +413{,}8\\ \text{formation C—Cl} & -338{,}6\end{array}\right\}\text{bilan : }+75{,}2\\ 2^{e}\text{ étape}\left\{\begin{array}{ll}\text{rupture Cl—Cl} & +242{,}4\\ \text{formation H—Cl} & -431{,}4\end{array}\right\}\text{bilan : }-189\end{array}\right\}\text{bilan global : }-113{,}8$$

Quelles observations significatives pouvez-vous faire sur ces résultats?

⇨ 11.21 (23)

11.18
11.3

A) Exact. En ce cas, l'attaque du réactif peut avoir lieu sur l'une ou l'autre face du plan, engendrant deux configurations différentes.

B) Non. Une réaction stéréospécifique transforme un composé de configuration donnée et unique en un autre de configuration également unique; une réaction non stéréospécifique, dans les mêmes conditions, conduit à un mélange de stéréoisomères.

C) Inexact sous cette forme, si l'on ne précise pas la nature du composé initial. Effectuée sur un mélange de stéréoisomères (cf. question B), une réaction stéréospécifique conduit à un mélange, mais dont chaque constituant provient spécifiquement de l'un des constituants du mélange initial.

D) Inexact. La vitesse d'une réaction — toutes choses égales par ailleurs — dépend de son énergie d'activation et non de la stabilité du produit formé.

E) Oui. L'énergie d'activation est la quantité d'énergie à fournir au système réagissant pour le faire passer de son état initial à l'état de transition (point culminant du « profil énergétique », à partir duquel le système « redescend » vers son état final).

F) Exact. Le propre d'un catalyseur est de permettre le passage par un état de transition différent, de moindre énergie.

G) Non. Si l'un des deux réactifs est en très grand excès par rapport à l'autre (par exemple, s'il constitue en même temps le solvant), sa concentration peut être considérée comme constante au cours de la réaction, dont la vitesse ne dépend plus que de la concentration de cet autre réactif.

H) Inexact. Les réactions E_2 et S_N2 ne peuvent avoir ni « première » étape ni intermédiaire communs, puisqu'elles s'effectuent en une seule étape et ne comportent pas la formation d'un intermédiaire.

I) Oui. La réaction n'affecte pas de façon directe le carbone asymétrique, mais l'hydrogénation du groupe C≡CH en groupe —CH_2—CH_3 modifie son rang dans le classement séquentiel des quatre substituants (avant : OH > C≡CH > iPr > H; après : OH > iPr > Et > H).

11.19
11.2

La réponse exacte est C.

La vitesse d'une réaction et sa variation avec la température ne dépendent pas de l'énergie que cette réaction absorbe ou produit (ce qui élimine les réponses A et B), mais de son énergie d'activation $E^{\ddagger}$; la constante de vitesse k est en effet liée à $E^{\ddagger}$ par la relation d'Arrhénius :

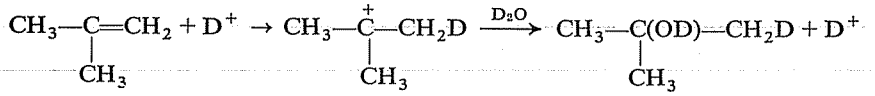
$$k = A \,.\, e^{-E^{\ddagger}/RT}$$

et la pente de la courbe $k = f(T)$ est d'autant plus grande que $E^{\ddagger}$ est plus grande.

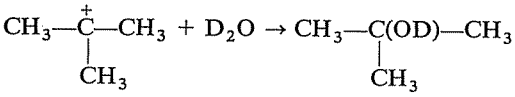
Néammoins, la réaction la plus lente à une température donnée n'est pas nécessairement celle qui a la plus forte énergie d'activation, d'autres facteurs intervenant (valeur de A, concentrations, etc.), de sorte que la réponse E n'est pas valide.

11.20
11.5

Si l'alcool butylique tertiaire provenait de l'isobutène hypothétiquement formé, la réaction aurait été la suivante :



Par contre, si cet alcool provient du carbocation $(CH_3)_3C^+$ résultant d'un transfert interne à partir de $(CH_3)_2CH{-}CH_2^+$, la réaction avec le milieu se réduit à :



Cette dernière éventualité se trouve donc démontrée.

11.21
11.17
11.4

1) Le bilan global est le même; ceci confirmerait, si nécessaire, le « principe de l'état initial et de l'état final » : l'énergie mise en jeu ne dépend pas du chemin suivi.

2) Dans le second mécanisme, la phase de propagation débute par une réaction endothermique alors que, dans le premier, les deux étapes sont exothermiques.

Vous savez, d'autre part, que l'iode ne se substitue pas directement à l'hydrogène. Examinez si cette absence de réactivité peut se justifier par des raisons énergétiques analogues (les données nécessaires sont contenues dans le tableau de 11.4).

⇨ 11.23

L'idée directrice dans la recherche d'une interprétation de cet échange est que les aldéhydes donnent avec l'eau, réversiblement, un « hydrate d'aldéhyde ». Dans le cas présent, cet hydrate comportera un groupe OH « normal » et un groupe OH « marqué » : *11.22* *11.6*

$$R{-}CH{=}O + H_2{}^{18}O \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} R{-}CH\begin{cases}{}^{18}OH\\ OH\end{cases}$$

Que peut-il se passer ensuite, lors du retour à l'aldéhyde par la réaction 2 ? Vous devez pouvoir ensuite écrire un mécanisme complet pour l'ensemble du processus (le comportement des aldéhydes en milieu acide a déjà été évoqué dans l'exercice 8.29 B, et il n'a pas de raison d'être ici différent).

⇨ 11.24

11.23 *11.21* *11.17* *11.4*

$$\left.\begin{array}{l} 1^{re}\text{ étape}\left\{\begin{array}{ll}\text{rupture C—H} & +413{,}8\\ \text{formation H—I} & -298{,}4\end{array}\right\}\text{bilan : }+115{,}4\\ 2^{e}\text{ étape}\left\{\begin{array}{ll}\text{rupture I—I} & +150{,}9\\ \text{formation C—I} & -213{,}2\end{array}\right\}\text{bilan : }-62{,}3\end{array}\right\}\text{bilan global : }+53{,}1$$

La première étape est très endothermique, et le bilan global est également endothermique.

11.24 *11.22* *11.6*

Au « retour », la liaison C—O peut se rompre aussi bien que la liaison C—^{18}O et c'est ainsi, en définitive, qu'il peut s'incorporer de l'oxygène lourd dans l'aldéhyde.

Mécanisme :

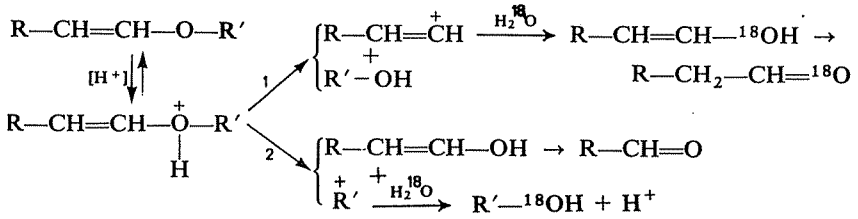
$$R{-}CH{=}O + H^+ \rightleftarrows R{-}\overset{+}{C}H{-}OH$$

$$R{-}\overset{+}{C}H{-}OH + H_2{}^{18}O \rightleftarrows R{-}CH\begin{cases}{}^{18}\overset{+}{O}H_2\\ OH\end{cases} \rightleftarrows R{-}CH\begin{cases}{}^{18}OH\\ OH\end{cases} + H^+$$

Chaque fois qu'il se produit une « hydratation-déshydratation » de l'aldéhyde, il y a une chance sur deux pour que l'oxygène lourd reste lié au carbone et que l'on obtienne R—CH=^{18}O.

11.25
11.7

La coupure de l'éther est la conséquence de sa protonation et résulte de la rupture de l'une des liaisons C—O. A priori, deux schémas sont possibles :



L'obtention d'alcool marqué indique que la réaction a suivi la voie 2. Ce résultat est du reste conforme à ce que l'on aurait pu prévoir, car la rupture de la liaison O—C est plus difficile si le carbone est éthylénique (sp^2) que s'il est saturé (sp^3) (analogie avec la faible réactivité des halogénures vinyliques, cf. 5.3 d).

11.26
11.9

Avez-vous bien vu le problème? On pourrait s'attendre, pour une réaction S_N1, à une équation de vitesse de la forme V = k[tBuOH], dans laquelle l'absence de la concentration en HCl témoignerait que celui-ci n'intervient que dans la seconde étape, rapide par rapport à la première.

La vitesse de la réaction est celle de son étape lente, en l'occurence la formation du carbocation, et il est certain que la concentration du nucléophile Cl^- n'a pas d'effet sur elle. Mais HCl a ici un double rôle : il est source du nucléophile Cl^- (et, à ce titre n'a pas à intervenir dans l'équation de vitesse), mais il fournit également les protons dont l'intervention est nécessaire dans la rupture de la liaison C—O et la formation de tBu^+.

La formation du carbocation résulte de la protonation du groupe hydroxyle

$$tBuOH + H^+ \rightleftarrows tBu—\overset{+}{O}H_2 \rightleftarrows tBu^+ + H_2O$$

Or l'apparition de l'intermédiaire $tBu—\overset{+}{O}H_2$ résulte d'un choc bimoléculaire entre l'alcool et le proton et la vitesse de cette apparition, donc de celle du carbocation ultérieurement, dépend à la fois de la concentration de l'alcool et de celle des protons, c'est-à-dire en définitive de celle de HCl.

Remarque : Cet exemple montre qu'une réaction « S_N1 » peut être d'ordre global 2. Il n'y a pas là de contradiction, car le 1 de « S_N1 » signifie « unimoléculaire » et non pas « d'ordre 1 ». La réaction entre tBuOH et HCl est bien unimoléculaire *par rapport au nucléophile*, qui n'intervient qu'après formation d'un carbocation.

11.27
11.8

L'une de ces observations n'est pas cohérente avec les deux autres, du moins dans le cas général.

Les deux premières observations pourraient concerner une substitution sur un substrat tel que le mécanisme soit S_N1 et que le carbocation ait une

structure résonnante (ou mésomère); par exemple :

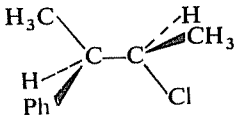
$$CH_3—CHBr—CH=CH_2 \rightarrow \left[\begin{array}{c} CH_3—\overset{+}{C}H—CH=CH_2 \\ \updownarrow \\ CH_3—CH=CH—\overset{+}{C}H_2 \end{array}\right] \rightarrow \left\{\begin{array}{l} CH_3—CHOH—CH=CH_2 \text{ (racémique)} \\ \qquad\qquad \text{et} \\ CH_3—CH=CH—CH_2OH \end{array}\right.$$

La racémisation résulte de la planéité du carbocation secondaire, qui permet son attaque par OH^- sur l'une ou l'autre de ses faces. L'obtention d'un mélange de deux alcools provient de l'existence de deux sites électrophiles dans le carbocation mésomère.

Par contre, la vitesse d'une telle réaction ne dépend que de la concentration en halogénure et la dilution opérée ne devrait la réduire que d'un facteur 5. Le facteur 25 traduit un ordre global égal à 2 ($25 = 5^2$) qui n'est pas celui d'une réaction S_N1, sauf cas particulier comme celui qui est étudié dans l'exercice 11.9.

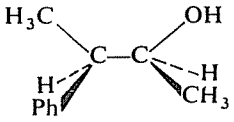
Nomenclature **11.28** **11.10**

Phényl-3 chloro-2 butane-(2R, 3R) :



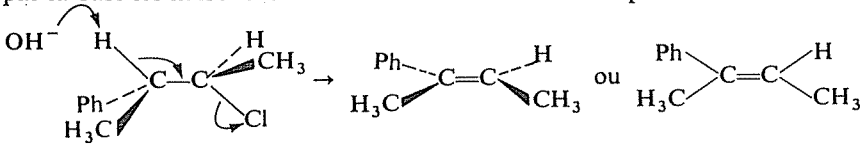
(si votre représentation personnelle ne diffère de celle-ci que par la *conformation* elle est également valable).

a) Puisque l'alcool est obtenu optiquement actif et dans une configuration unique, la réaction de substitution est stéréospécifique, de mécanisme S_N2, et elle s'accompagne de l'inversion de la configuration sur le carbone initialement porteur du chlore. On a obtenu le Phényl-3 butanol-2-(2S, 3R) :



(ou toute autre conformation)

b) L'obtention de l'alcool sous une forme unique montre qu'au cours de la réaction il ne s'est pas formé de carbocation. Dans ces conditions, l'élimination simultanée ne peut être que de type E2; au moment de l'attaque par la base les liaisons C—H et C—Cl doivent être antiparallèles :



Phényl-3 butène-2-(E)

Le phényl-2 chloro-2 butane conduit au même alcène; le résultat serait-il entièrement le même ?

⇨ 11.30

11.29
11.11

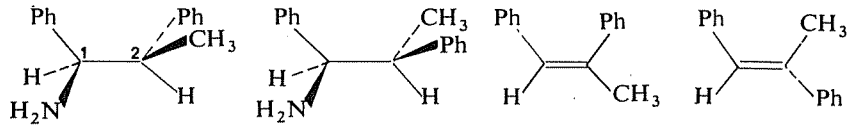
a) $Ph—CH(NH_2)—CH(CH_3)—Ph \xrightarrow{CH_3I} Ph—CH(^+N(CH_3)_3)—CH(CH_3)—Ph \xrightarrow[2)\ \Delta]{1)\ AgOH}$

OH^- H

$Ph—CH(^+N(CH_3)_3)—C(CH_3)—Ph \rightarrow Ph—CH{=}C(CH_3)—Ph + N(CH_3)_3 + H_2O$

(cf. 7.38)

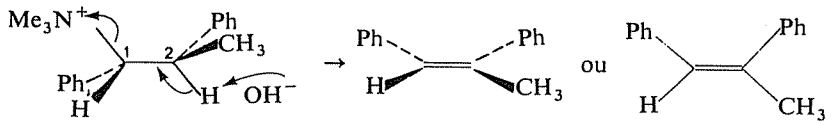
b)



1R, 2R 1R, 2S Z E

La réaction, effectuée sur chacun des stéréoisomères de l'amine, conduit chaque fois à un seul alcène; elle est donc stéréospécifique et seul le mécanisme bimoléculaire, concerté, E2 peut en rendre compte :

Par exemple :



1R, 2R Z

En permutant, par exemple, Ph et CH_3 sur le carbone 2, on obtiendrait facilement la représentation de la réaction analogue effectuée sur la forme 1R, 2S de l'amine.

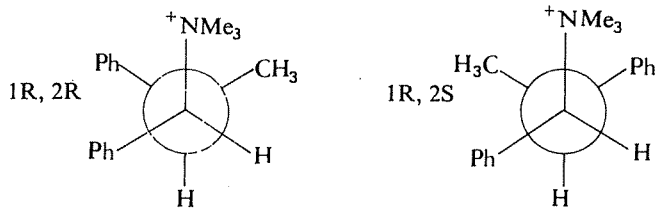
Sur la base de ce mécanisme, vous devriez maintenant pouvoir expliquer pourquoi la formation de l'alcène E à partir de l'amine 1R, 2S est 50 fois plus rapide que celle de l'alcène Z à partir de l'amine 1R, 2R (souvenez-vous, pour cela, que si l'une des deux réactions est plus lente ce doit être parceque son énergie d'activation est plus grande, et que l'énergie d'activation peut refléter, entre autres, la difficulté avec laquelle la molécule prend la géométrie voulue par la réaction; l'utilisation de la représentation de Newman est ici la plus recommandable).

⇨ 11.31

STOP Non, car la stabilisation par résonance du carbocation résultant, en ce cas, du départ du chlore favorise un mécanisme E1. **11.30**

Or, dans ce carbocation $Ph—\overset{2+}{C}(CH_3)—\overset{3}{C}H_2—CH_3$ il existe une possibilité de rotation entre les carbones 2 et 3 et, au moment du départ du proton perdu par le carbone 3, la conformation autour de cette liaison peut être favorable à la formation de l'un ou l'autre des stéréoisomères de l'alcène. On obtiendra donc un mélange de ces deux stéréoisomères. **11.28** **11.10**

Voici, en représentation de Newman, les deux amines dans la conformation nécessaire à la réaction (liaisons C—H et C—N antiparallèles) : **11.31** **11.29** **11.11**



STOP Que remarquez-vous qui puisse expliquer que l'une de ces deux conformations soit énergétiquement défavorisée (plus grande énergie nécessaire pour l'obtenir) ?

Dans le cas de la molécule 1R, 2R, les deux groupes phényles, très encombrants, sont quasi éclipsés, alors que dans la molécule 1R, 2S ils sont, au contraire, aussi loin que possible l'un de l'autre.

Vous pouvez vérifier au début de 4.14 l'exactitude de vos souvenirs quant au mécanisme de la nitration du noyau benzénique. **11.32**

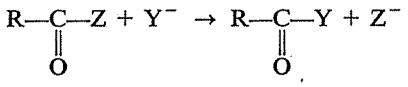
Les données cinétiques montrent que l'étape lente, donc déterminante de la vitesse, est la formation de l'ion nitronium NO_2^+ à partir de l'acide nitrique. **11.12**

En conséquence, lors de la nitration d'un mélange de benzène et de toluène, la vitesse globale de la réaction doit être la même que dans la nitration de chaque hydrocarbure séparément; il apparaît dans le même temps le même nombre de molécules nitrées, ce nombre étant en outre égal à celui des ions NO_2^+ qui se forment dans le même temps. Ceci n'empêche cependant pas les ions NO_2^+, à l'occasion des chocs qu'ils ont avec les deux hydrocarbures, de réagir préférentiellement (plus souvent) avec le toluène qu'avec le benzène.

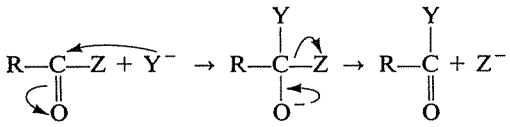
La plus grande réactivité du toluène est due à un plus grand caractère nucléophile, lui-même attribuable au pouvoir donneur du groupe CH_3.

11.33
11.15

Les réactions a, b, c, f et g sont des substitutions nucléophiles sur le carbone d'un groupe carbonyle, dont le bilan est :



et qui s'effectuent par un mécanisme « d'addition-élimination » :



Le tableau suivant indique la nature de Y et Z pour chacune de ces réactions :

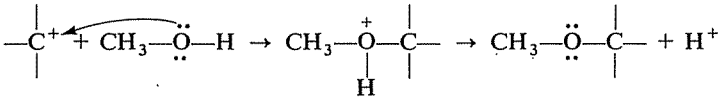
Réaction	a	b	c	f	g
Z	—OR	—OR	—Cl	—OR	$—CX_3$
Y^-	OH^-	R^-	R^-	$—\bar{C}H—C(=O)—O—$	OH^-

Vous connaissez d'autre part les deux mécanismes, S_N1 et S_N2, de la substitution nucléophile sur un carbone saturé. Comparez dans les trois cas l'ordre successif des deux étapes fondamentales : formation de la nouvelle liaison, rupture de l'ancienne.

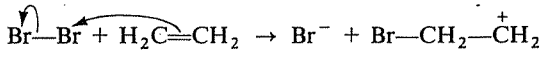
⇨ 11.35

11.34
11.13

La formation de l'éther comporte la création d'une nouvelle liaison C—O sur l'oxygène de l'alcool méthylique; compte-tenu de la présence des doublets libres de cet oxygène, ceci nécessite que l'alcool se soit trouvé en présence d'un carbone disposant d'une orbitale vacante, donc un carbocation :



Ce carbocation est ici $BrCH_2CH_2^+$ et il ne peut résulter que du schéma ci-après, qui est bien celui d'une addition électrophile sur l'éthylène :



Remarque : La formation habituelle des éthers, au cours de la deshydratation des alcools, correspond à un schéma analogue; la seule différence réside dans l'origine du carbocation, qui résulte alors de la rupture hétérolytique de la liaison C—O, après protonation.

Imprimerie GAUTHIER-VILLARS, France
7268-86 Dépôt légal, Imprimeur, n° 2914
Dépôt légal : avril 1986 *Imprimé en France*
Dépôt légal 1re édition : 4e trimestre 1973

Une bonne connaissance des bases de la chimie organique — une connaissance efficace et non seulement un savoir — ne peut s'acquérir par la simple étude d'un cours, qu'il soit oral ou imprimé. Ce recueil est proposé comme un instrument de travail à tous ceux qui désirent effectivement devenir capables de mettre en œuvre les premières connaissances acquises en ce domaine : étudiants de premier cycle (**DEUG, PCEM**, classes préparatoires, ...), mais aussi isolés désireux de se perfectionner ou d'élargir leur formation, par nécessité ou par goût.

Sans ignorer la nécessité d'un minimum de *connaissances*, que certains des exercices proposés visent du reste à contrôler et à fixer, priorité est donnée à la *compréhension* de la chimie organique, aussi approfondie que peut l'autoriser le niveau choisi, ainsi qu'à la *participation* active du lecteur, dans une réflexion guidée mais non dictée, privilégiant l'acquisition de *modes de pensée*.

Chaque exercice fait l'objet de commentaires très développés, mais les informations ne sont apportées que progressivement, dans la manière de l'enseignement programmé, de façon à lever les blocages éventuels sans supprimer pour autant tout l'intérêt du problème et sans rendre inutile la poursuite de la réflexion personnelle. Le lecteur se trouve ainsi guidé comme il pourrait l'être par un « moniteur » placé à ses côtés.

9 782040 100957

ISBN 2-04-010095-4