

Exercices

Bases de la réactivité en chimie organique

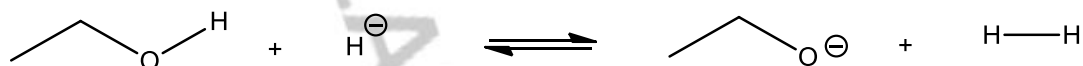
Les durées indiquées constituent un objectif à atteindre, mais il ne faut surtout pas vous inquiéter sur en période d'apprentissage cela vous demande plus de temps, c'est tout à fait normal.

Exercice 1 : Réactions et mécanismes (10-15 minutes)

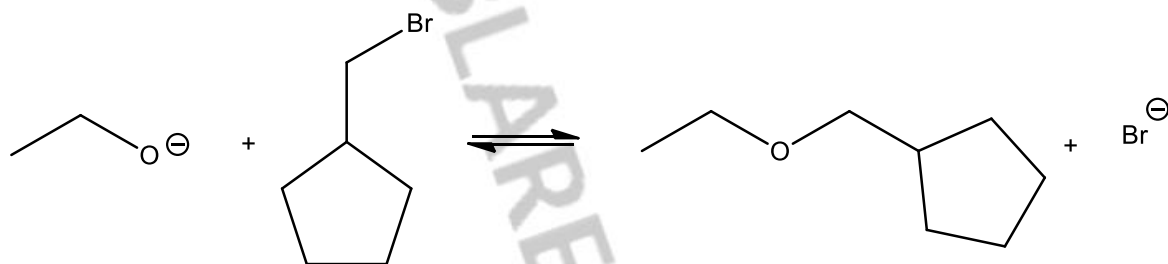
Pour chacune des réactions élémentaires ci-dessous :

- Représenter tous les doublets non liants puis les flèches de déplacement électronique (flèches courbes)
- Indiquer la nature de la réaction : réaction acido-basique, substitution, addition, élimination.
- Lorsque c'est possible, indiquer la nature de chaque réactant : acide, base, électrophile, nucléophile

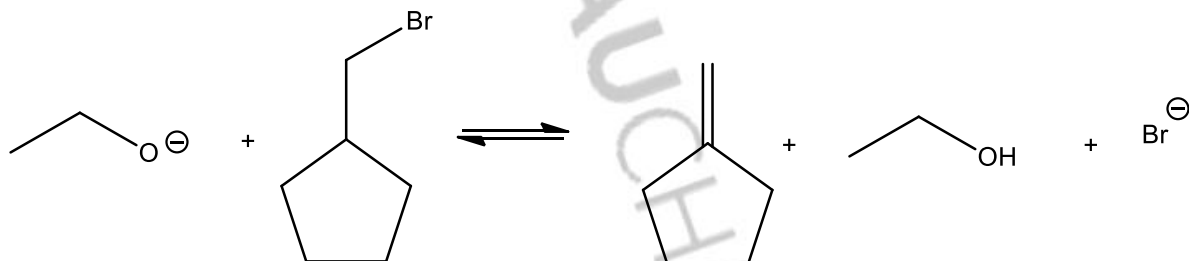
1.



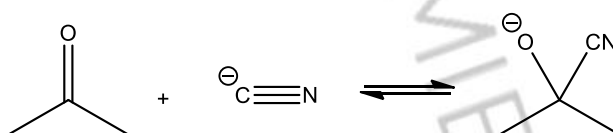
2.



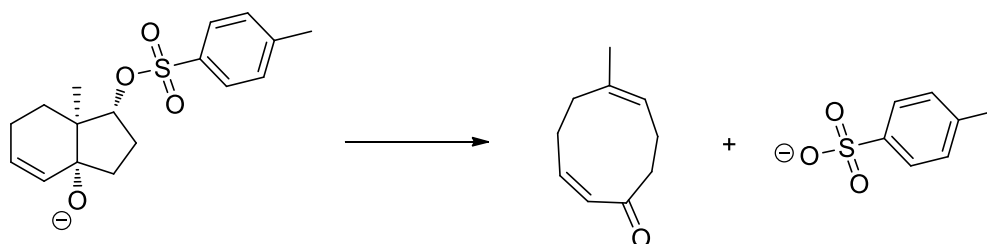
3.



4.

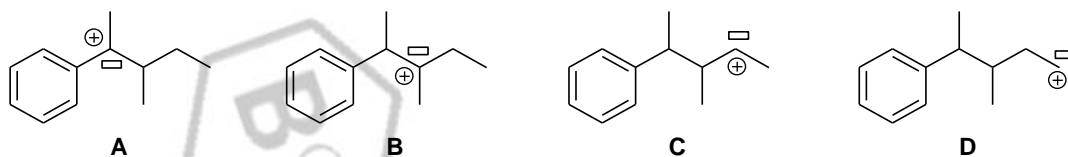


5.

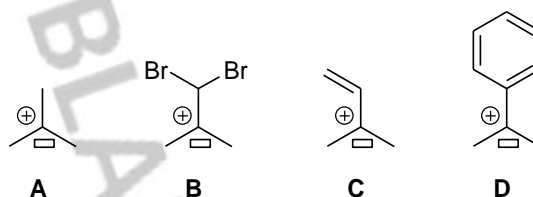


Exercice 2 : Stabilité relative des carbocations et des carbanions (15-20 minutes)

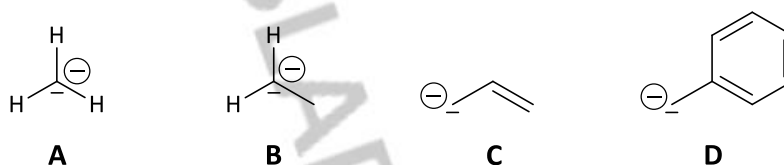
1. Classer par ordre de stabilité décroissante les carbocations ci-dessous.



2. Classer par ordre de stabilité décroissante les carbocations ci-dessous.

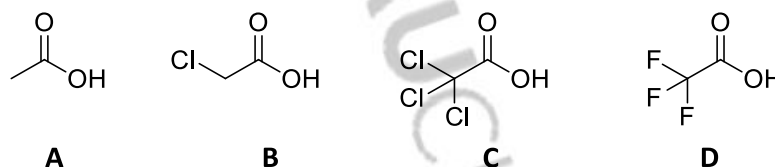


3. Classer par ordre de stabilité décroissante les carbanions ci-dessous.



Exercice 3 : Acidité relative (10-15 minutes)

1. Attribuer les valeurs de pK_A aux acides carboxyliques ci-dessous : 0,3 ; 0,7 ; 2,9 ; 4,8

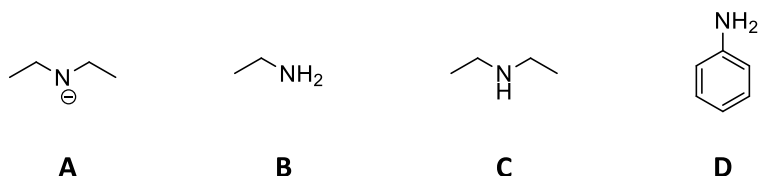


2. Pour chacune des molécules suivantes, identifier, en justifiant, les atomes d'hydrogène les plus acides.

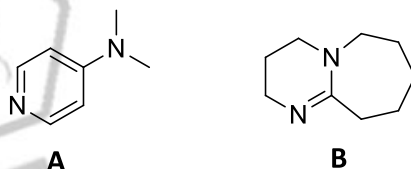


Exercice 4 : Basicité relative (15-20 minutes)

1. Attribuer les valeurs de pK_A aux bases azotées ci-dessous : 4,6 ; 10,8 ; 11,1 ; 35



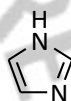
2. Pour chacune des molécules suivantes, identifier l'atome d'azote le plus basique.



4. Entre ces deux composés, indiquer quel est le plus basique.

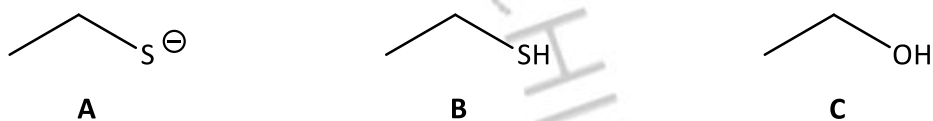


5. L'imidazole est un ampholyte dont les pK_A sont de 7,0 et 14,9. Représenter l'acide conjugué et la base conjuguée de l'imidazole et attribuer les pK_A sans ambiguïté.



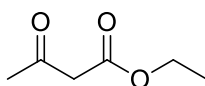
Exercice 5 : Nucléophile relative (5-10 minutes)

1. Après avoir mis en évidence la position du site nucléophile dans chaque réactant, classer les par ordre décroissant de nucléophilie.



2. Expliquer pourquoi l'ion éthanolate est-il plus nucléophile dans un solvant aprotique que dans un solvant protique.

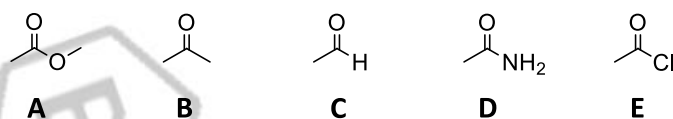
3. Dans le 3-oxobutanoate d'éthyle, identifier le proton le plus acide. Représenter le mécanisme de la réaction entre ce réactant et l'hydrure de sodium



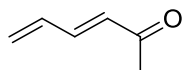
On donne : $pK_a (H_2/H^-) = 35$

Exercice 6 : Électrophilie relative (10-15 minutes)

1. Après avoir mis en évidence l'existence d'un site électrophile dans les composés carbonylés ci-dessous, nommer les groupes fonctionnels et classer les par ordre décroissant d'électrophilie.

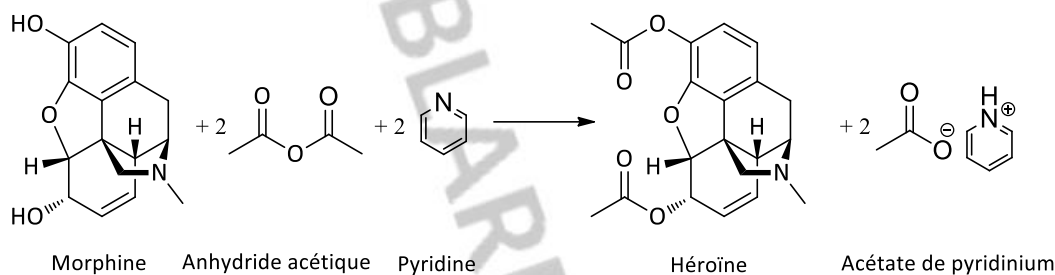


2. Identifier les sites électrophiles de la molécule ci-dessous.



Exercice 7 : Synthèse de l'héroïne (20-25 minutes)

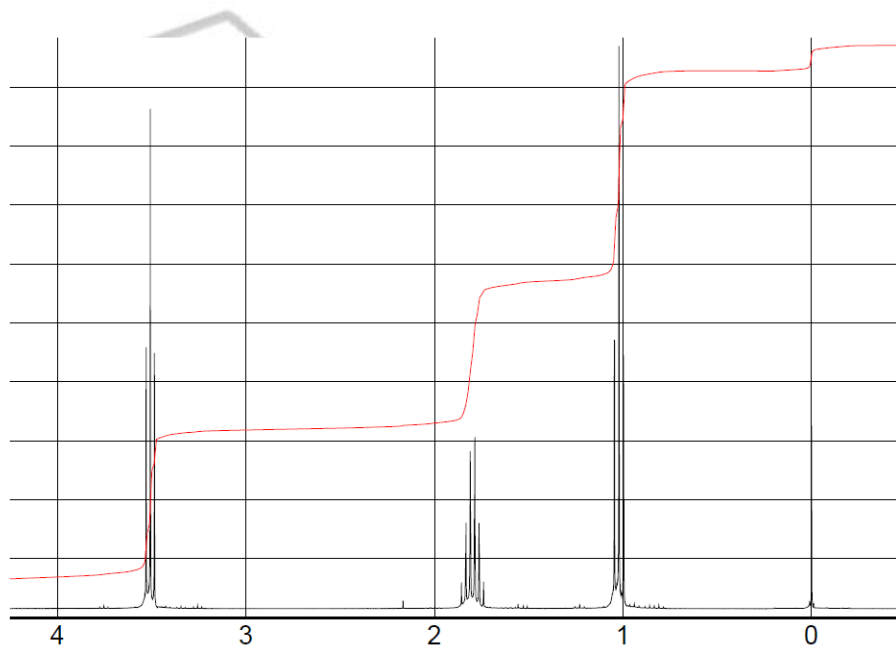
L'héroïne est synthétisée à partir de la morphine *via* la réaction d'acétylation suivante.



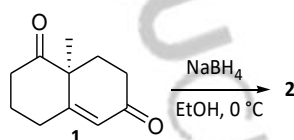
1. Nommer les différents groupes fonctionnels présents dans la morphine et l'héroïne.
2. Identifier les potentiels sites nucléophiles de la morphine.
3. Identifier les sites électrophiles de l'anhydride acétique.
4. Comparer la nucléophilie de CH₃OH et CH₃NH₂.
5. Pourquoi l'atome d'azote de la morphine n'a-t-il pas réagi avant les atomes d'oxygène ?
6. Quel produit obtient-on *à priori* si on n'utilise qu'un seul équivalent d'anhydride acétique ?
7. Expliquer la formation de l'acétate de pyridinium.
8. Citer une méthode de purification de la morphine. On donne sa température de fusion : T_{fus} = 250 °C

Exercice 8 : Influence des effets électroniques sur les propriétés spectroscopiques
(20-25 minutes)

1. Ci-dessous est représenté le spectre RMN du proton du 1-chloropropane. Attribuer clairement tous les signaux (les résultats seront présentés sous forme d'un tableau) et relier la notion de déblindage aux effets électroniques du chlore.



2. Lors de la synthèse ci-dessous dans laquelle une cétone réagit en tant qu'électrophile et est convertie en alcool secondaire, on observe les résultats suivants : en spectroscopie IR, **1** possède entre autres deux bandes d'absorption intenses à 1690 cm^{-1} et 1730 cm^{-1} alors que dans cette zone, **2** ne possède qu'une bande à 1690 cm^{-1} . Représenter le composé **2** et expliquer la sélectivité de la réaction à l'aide de l'analyse de la réactivité.



On donne les signaux infrarouges suivants :

- 1690 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison C=O d'une cétone conjuguée
- 1730 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison C=O d'une cétone non conjuguée

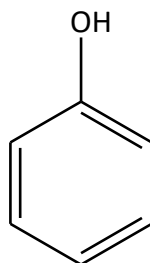
Vous pourrez également trouver un autre exercice qui traite de l'influence des effets électroniques sur les propriétés spectroscopiques sur la chaîne Blablareau au tableau.

[Exercice complémentaire : RMN du salicylate de méthyle](#)



Exercice 9 : Autour des phénols (30-35 minutes)

On appelle phénols les dérivés hydroxylés du benzène et des hydrocarbures aromatiques, dans lesquels le groupe OH est lié à un atome de carbone du cycle benzénique. Les dérivés polyhydroxylés sont appelés polyphénols. Le composé le plus simple appartenant à la famille des phénols est appelé phénol et est représenté ci-dessous, c'est un désinfectant d'usage général.

**Phénol****1. Acidité**

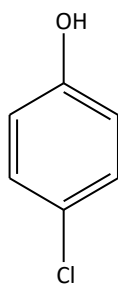
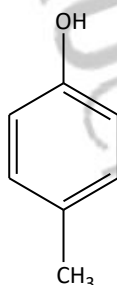
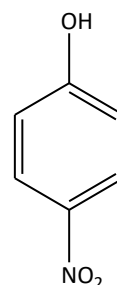
On se propose de comparer l'acidité du phénol ($pK_A = 10$) avec celle du cyclohexanol ($pK_A = 17$).

- 1.a. Définir un acide fort, un acide faible et un acide indifférent. Qu'en est-il du phénol et du cyclohexanol ?
- 1.b. En raisonnant sur les effets électroniques, justifier la différence d'acidité entre ces deux composés.
- 1.c. Écrire l'équation de la réaction entre le phénol et la soude ainsi que le mécanisme associé. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique de cette réaction.
- 1.d. Expliquer pourquoi on ne peut pas former quantitativement l'ion cyclohexanolate en milieu aqueux.

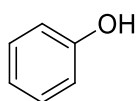
2. Nucléophilie

- 2.a. Repérer les sites potentiellement nucléophiles de la molécule de phénol.
- 2.b. L'atome d'oxygène est-il plus nucléophile dans le phénol ou dans le cyclohexanol ?

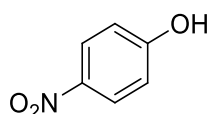
3. Acidité comparée des phénols substitués : En raisonnant sur les effets électroniques, classer les pK_A des phénols substitués **A**, **B** et **C**.

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

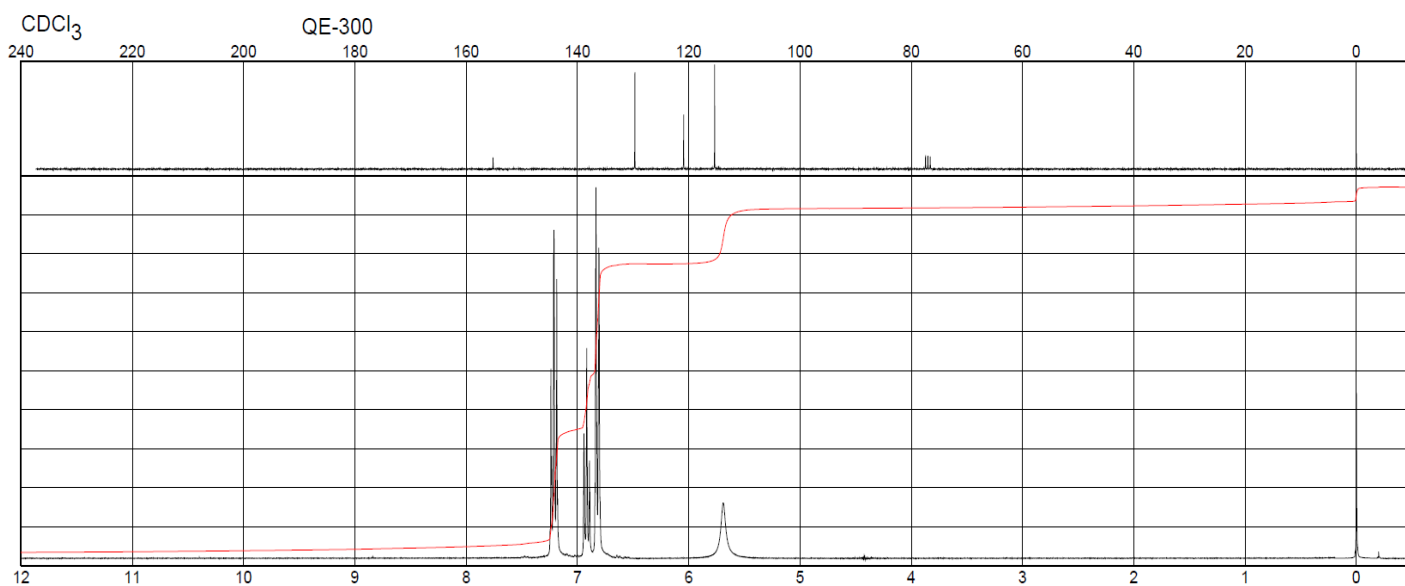
4. Propriétés spectroscopiques : Interpréter les spectres RMN du proton du phénol et du *para*-nitrophénol aussi précisément que possible. Votre réponse devra être accompagnée d'un tableau dans lequel apparaîtront les colonnes : déplacement chimique δ (ppm), intégration, multiplicité et enfin attribution (mise en lien avec un schéma de la molécule). Commenter précisément l'influence du groupement nitro.



phénol

*para*-nitrophénol

Spectre RMN du phénol



Spectre RMN du *para*-nitrophénol C

