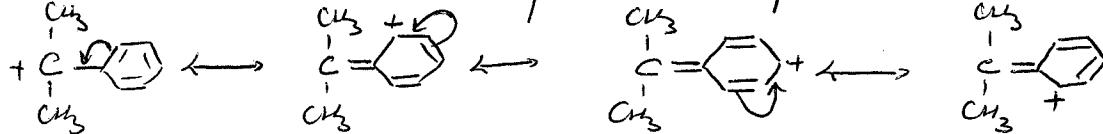
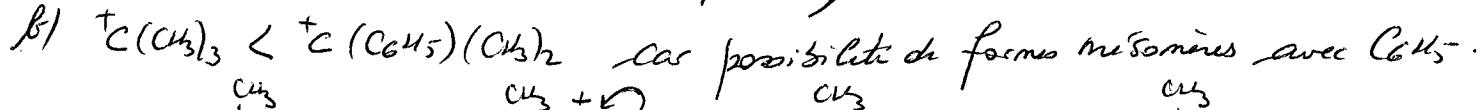
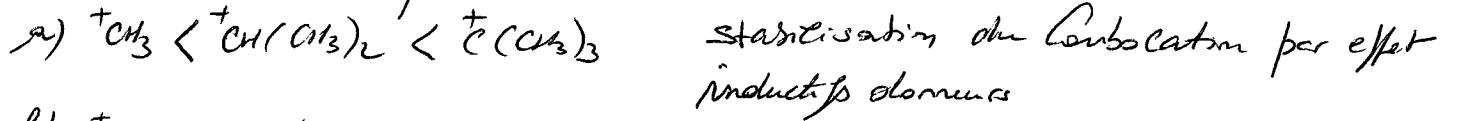


n°5 : Effets électrostatiques

1

Exercice n° 1 Classemant par stabilité croissante



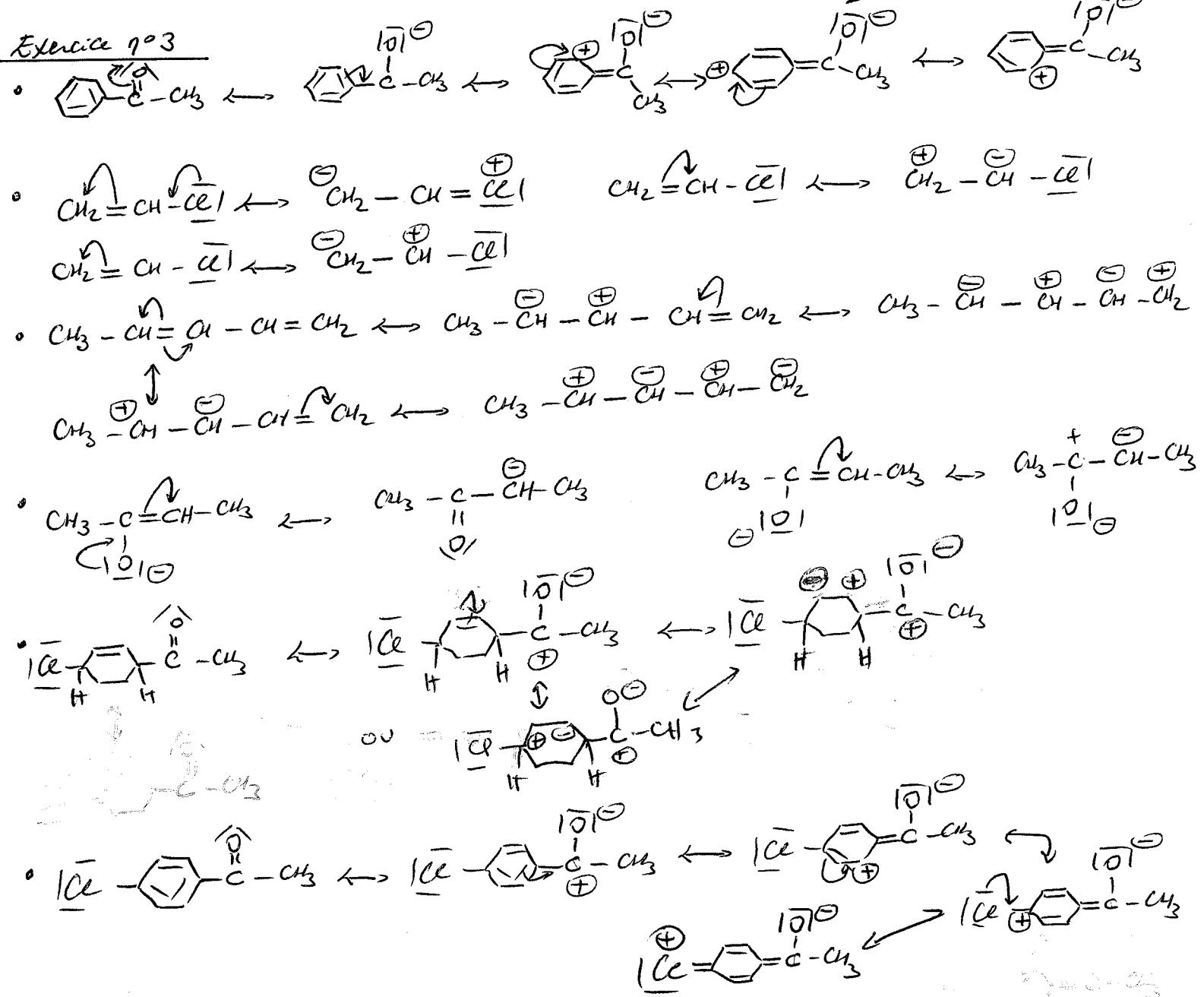
Exercice n° 2 $\gamma\text{-CH}_2\text{-COOH} \rightleftharpoons \gamma\text{-CH}_2\text{-COO}^- + \text{H}^+$

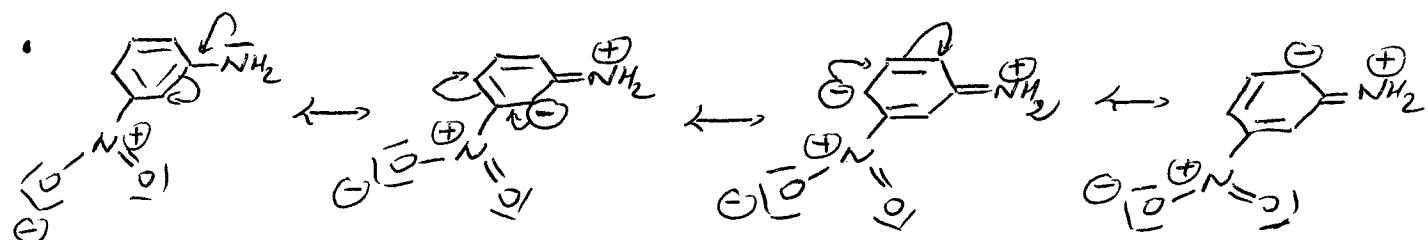
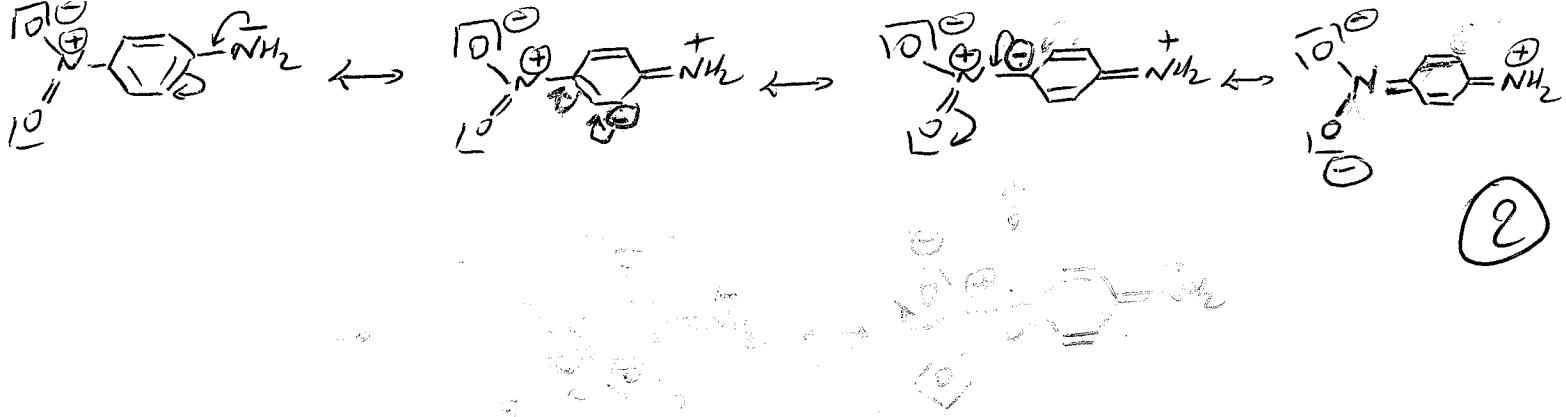
Tout facteur qui stabilise l'anion Carboxylate favorise une dissociation accrue et augmente l'acidité. \Rightarrow Tout qui a un effet inductif attracteur augmente l'acidité. Classemant des effets inductifs croissants :



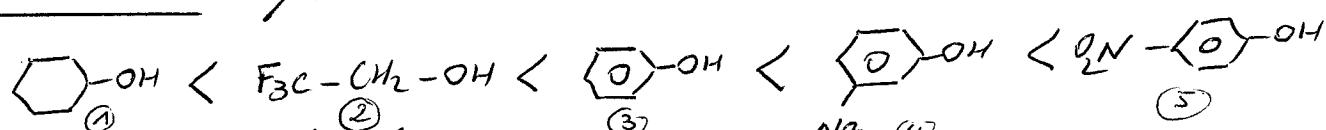
pK_a

Exercice n° 3





Exercice n°4 Acidité Croissante.



Raisonnement par les bases conjuguées

(1) : Effets inductifs donneurs stabilisants

(2) : " " attracteurs stabilisant

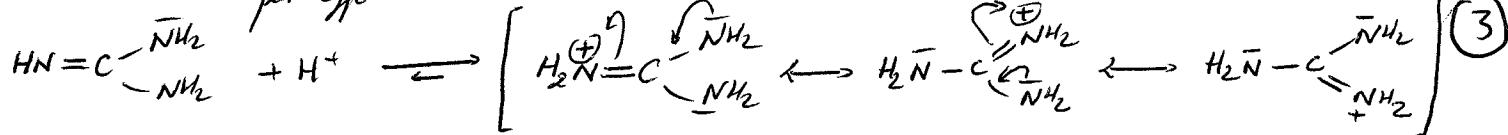
(3-5) : Effets mesomériques stabilisants avec dans le cas (5) une délocalisation supplémentaire due au NO₂ en para (cf Exercice 3)

Exercice n°5

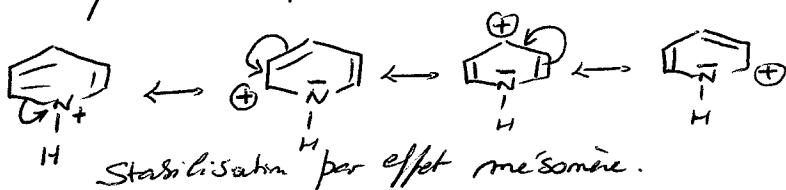
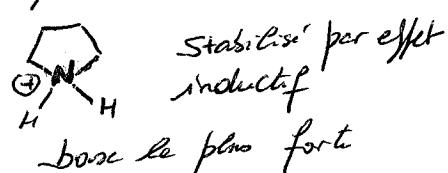
Acide	base conjuguée	pK _a	
(CH ₃) ₃ C H	(CH ₃) ₃ C ⁻	50	Carbanion stabilisé par effets inductifs donneurs des méthyles.
(C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	(C ₆ H ₅)CH ₂ ⁻	41	Carbanion stabilisé par effet mesoméria
	H ₃ C-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ ⁻	19	Carbanion stabilisé par effet mesoméria
(N≡C) ₃ C H	(N≡C) ₃ C ⁻	-5	Carbanion stabilisé par effet mesoméria
C ₂ H ₆	CH ₃ -CH ₂ ⁻	50	Carbanion stabilisé par effet inductif donneur
CH ₃ -CH ₂ -O-	CH ₃ -CH ₂ -O- ⁻	13	Stabilisation par effet mesoméria
CH ₃ -CH ₂ -O-H	CH ₃ -CH ₂ -O-H ⁻		
		16	Stabilisation par effet mesoméria
			Anion Aromatique

Exercice n°6

La guanidine est une base forte car l'acide conjugué est stabilisé par effet mésomère

Exercice n°7

Pour expliquer l'ordre de basicité, on raisonne par le stabilisé de l'acide conjugué obtenu $\text{B} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{BH}^+$. Plus l'acide conjugué sera stabilisé, plus l'espèce sera déplacée vers la formation, plus la base sera forte.



Le pyrrole est stabilisé par effet mésomère (Aromatique !)

le captage d'un proton rompt l'aromaticité \Rightarrow peu favorable!
Donc base faible!



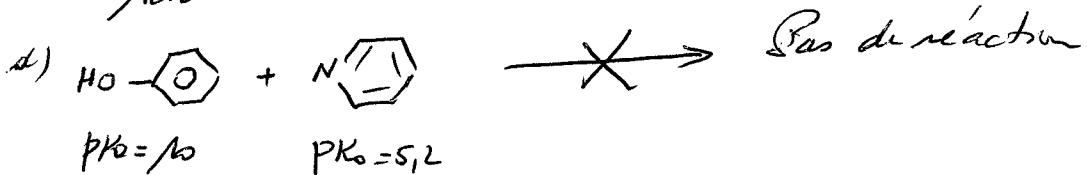
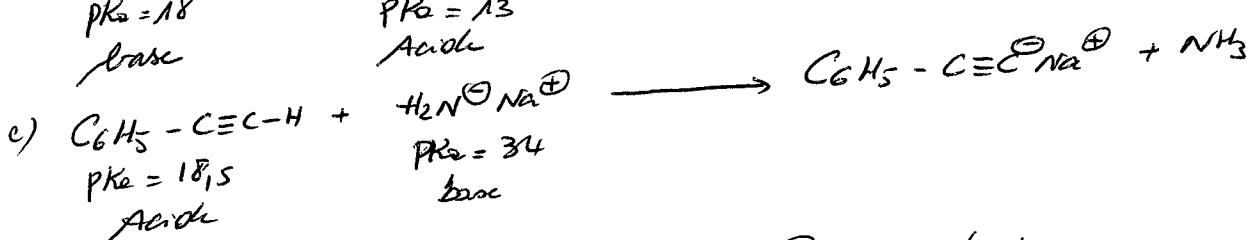
Le doublet de l'azote est délocalisé par le noyau aromatique.
Donc moins évident pour capturer H^+



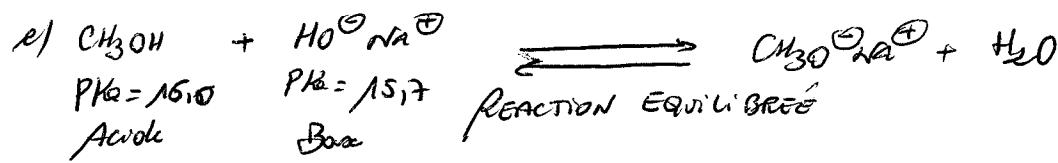
Alkylamines (Me_2NH , Me_3N) plus fortes car les effets inductifs renforcent la densité électronique du doublet de l'azote et le rend plus réactif
L'inversion des pK_a est dû à l'encombrement stérique de $\text{H}(\text{Me})_3$

Exercice n°8

Pour qu'une réaction acide-base ait lieu, il faut que $\text{pK}_a(\text{base}) > \text{pK}_a(\text{acide})$
Et pour qu'une réaction soit considérée comme totale $\Delta \text{pK}_a > 10$.



4

Exercice n° 3

Forme Cétone	Forme énol	% énol
$\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_3$	$\text{CH}_3 - \underset{\text{O}-\text{H}}{\underset{\mid}{\text{C}}} = \text{CH}_2$	10^{-7}
$\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{H}$	$\text{CH}_2 = \underset{\text{O}-\text{H}}{\underset{\mid}{\text{C}}} - \text{H}$	10^{-3}
$\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_3$	$\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{H}}{\underset{\mid}{\text{C}}} = \text{CH}_3$	76
$\text{Ph} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_3$	$\text{Ph} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{H}}{\underset{\mid}{\text{C}}} = \text{CH}_3$	85

→ Possibilité d'une liaison hydrogène intramoléculaire qui stabilise la forme énol

conjugaison de e^- sur toute la molécule
liaison H unbramobanale

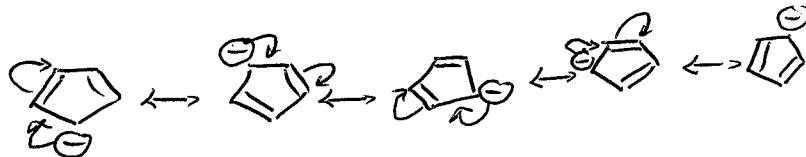
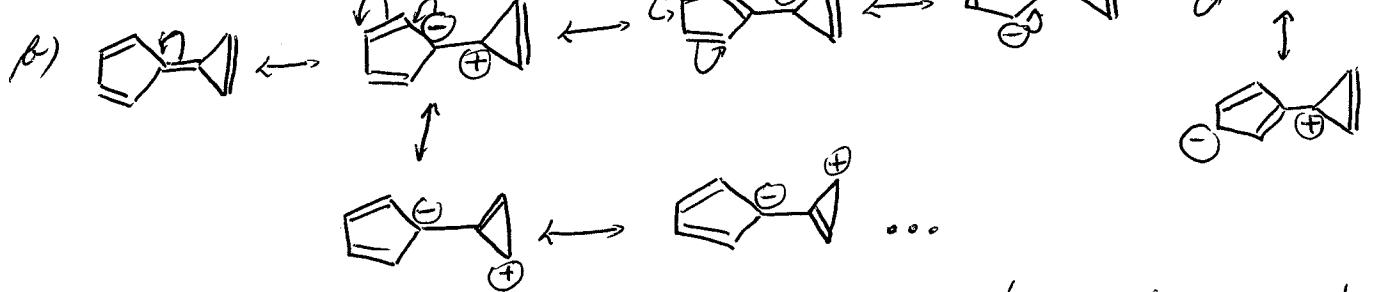
Attention: Ne pas confondre formes mutuables et formes énol !!

Exercice n° 4 AROMATICITÉ - Définition = Tout Composé possédant $(4n+2)e^- \pi$ en conjugaison cyclique (Hückel)4e- π cycliques conjugués → Non aromatique

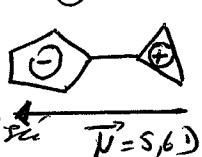
6e- π cycliques conjugués → Aromatique - Notez bien que le doublet de l'azote est perpendiculaire au plan des $e^- \pi$, donc ne peut pas être délocalisé par le cycle.



anion Cyclopentadiényle
Aromatique $(4e-\pi + 2e^-) = 6e^-$

4e- $\pi \rightarrow$ Non aromatique

On peut l'écrire



partie Cyclopentadiényle aromatique ($6e^-$)
partie Cyclopropényle aromatique ($2e^-$)

Forme Stable $\xrightarrow{\text{N}=5,6,1}$
⇒ Existence d'un moment dipolaire !

Reactivité - Généralités - Alcanes - Dérivés aromatiques

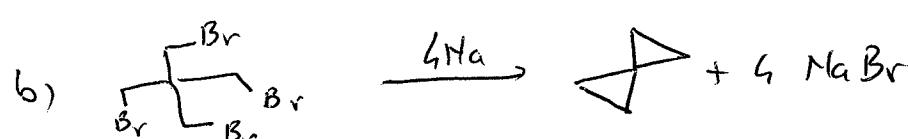
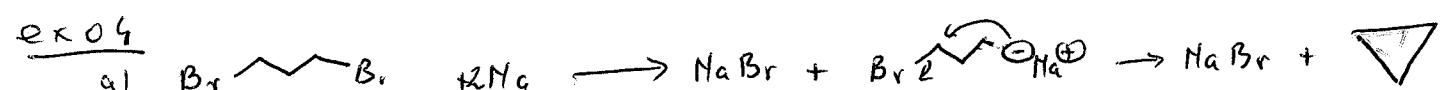
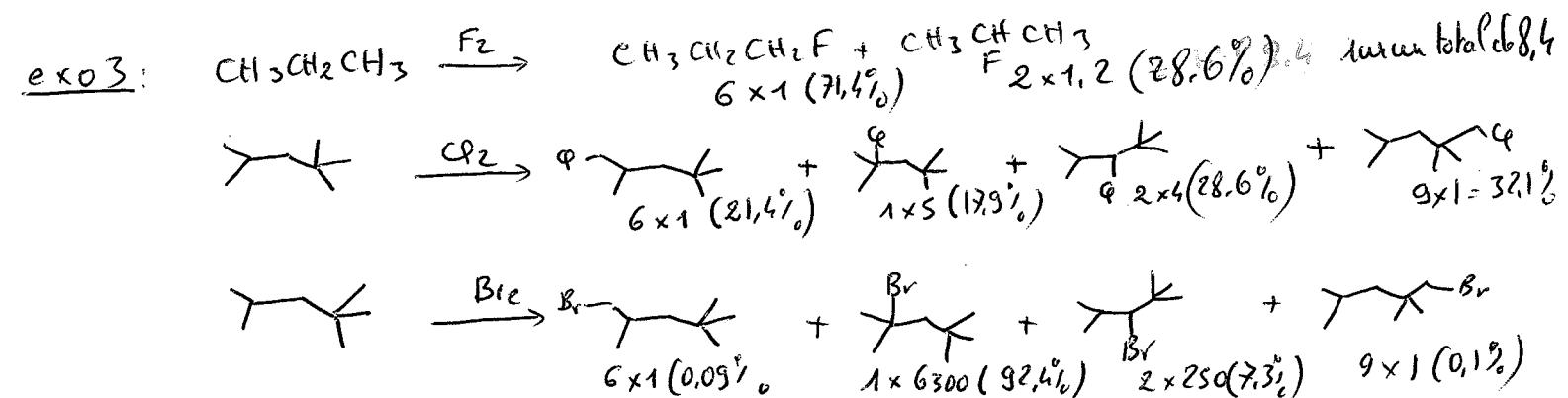
(S)

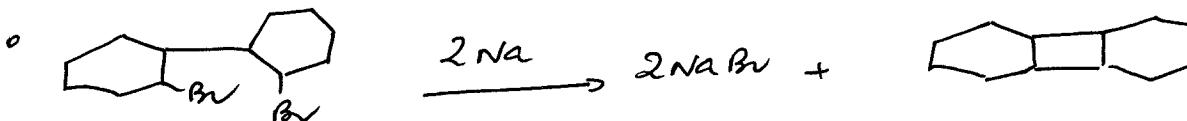
Exercice n° 1

- a) Cl^- nucléophile b) CH_3OH nucléophile c) CH_3NH_2 : Nucléophile
- d) $\text{CH}_3\text{-Br}$: nucléophile e) H_2 ni l'un ni l'autre f) BF_3 électrophile
- g) $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ électrophile h) Br^+ électrophile i) H^+ électrophile
- j) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ pas 2 k) $\text{H}_2\text{C=O}$ électrophile + nucléophile l) N_3^- nucléophile

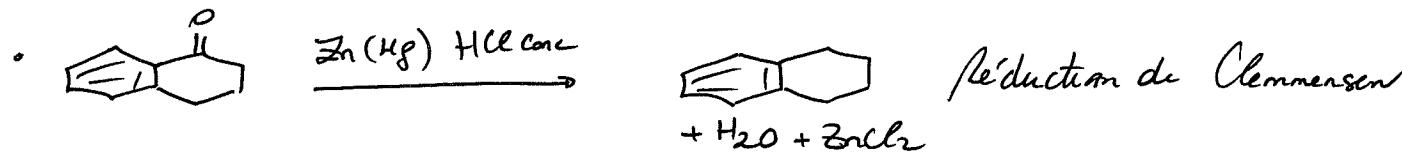
Exercice 2

- a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} + \text{HBr} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br} + \text{H}_2\text{O}$
substitution
- b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-Br} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-S-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5 + \text{HBr}$
substitution
- c) $\text{CH}_3\text{-CH(Cl)-CH(Cl)-CH}_3 + \text{Zn} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3 + \text{ZnCl}_2$
élimination
- d) $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3 \xrightarrow{\sim 150^\circ\text{C}} \text{H}_2\text{C=CH}_2 + \text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}\text{-OH}$
élimination
- e) $\text{H}_2\text{C=CH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Acide fort} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ addition
- f) $\text{CH}_3\text{-CHO} + \text{HCN} + \text{base} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH(CN)-CH}_3$ addition.
- g) $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-OCH}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{Acide} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-C(OH)=CH-C(OCH}_2\text{C}_2\text{H}_5}$
tautomie.
- h) $\text{H}_2\text{CO} + 2\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + 3\text{OH}^- \longrightarrow \text{HCOO}^- + 2\text{Ag} + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

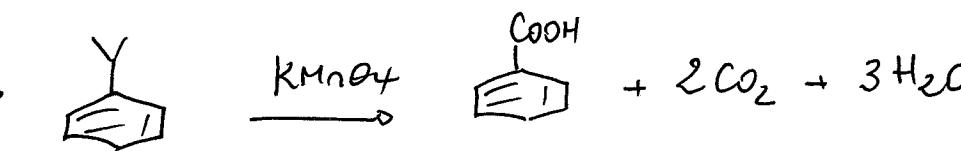
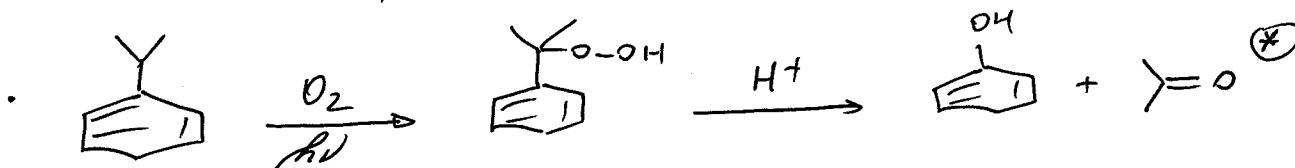
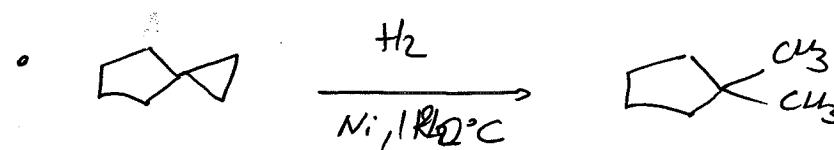
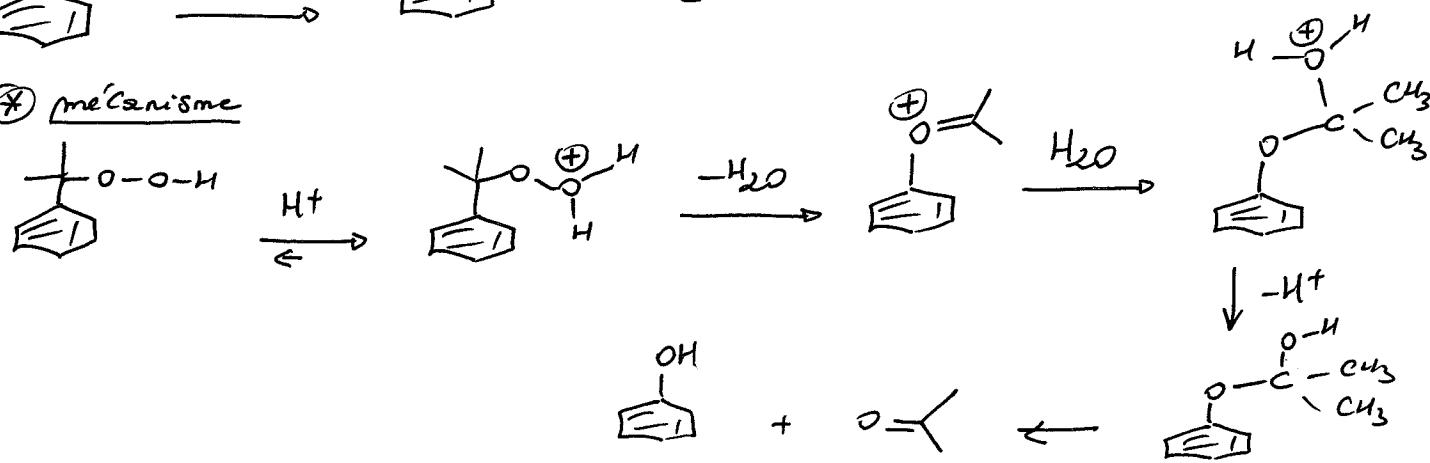
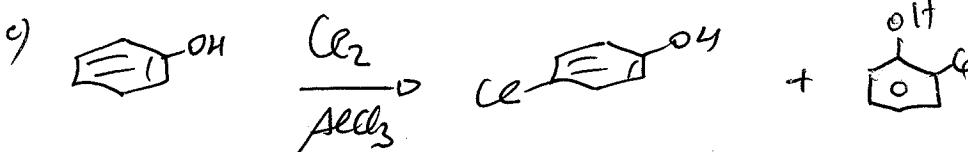
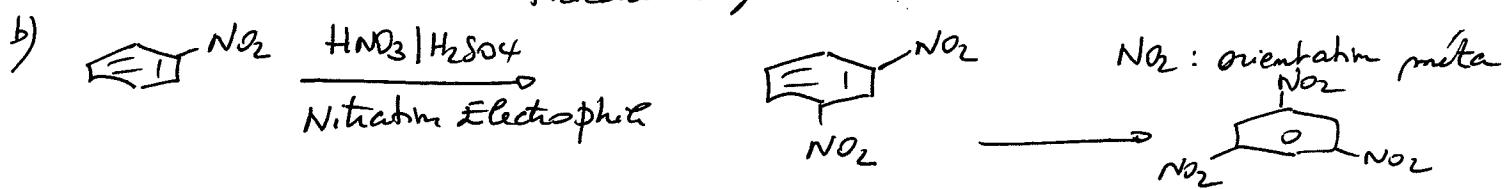
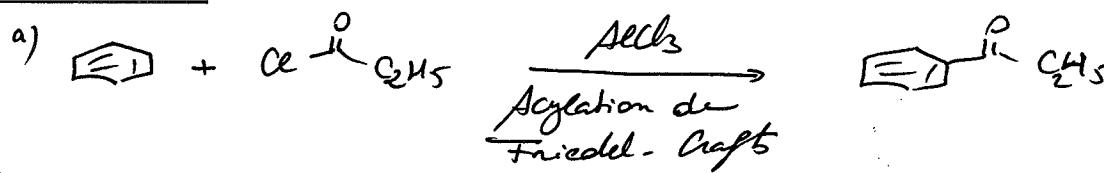


Exercice 105

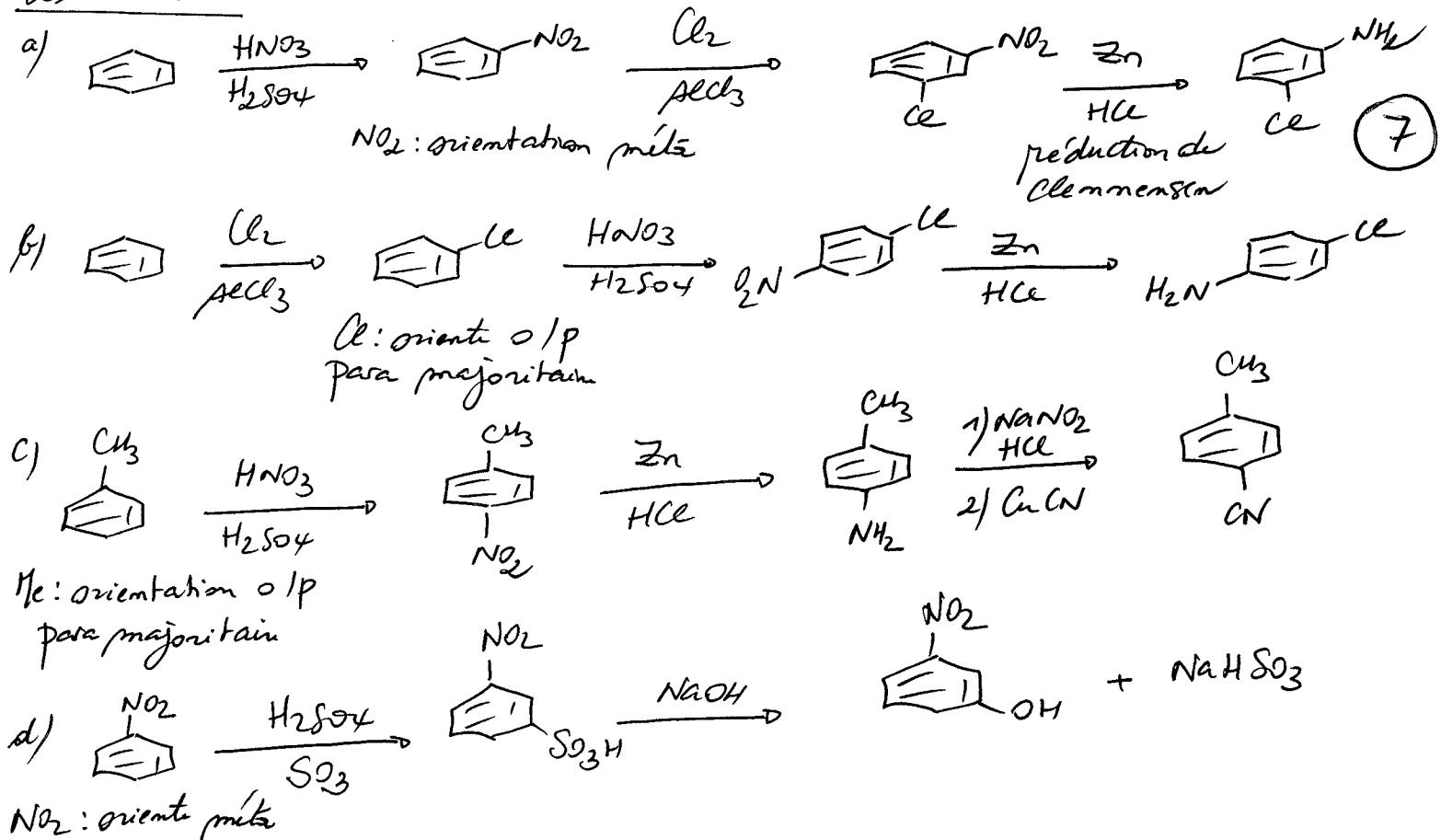
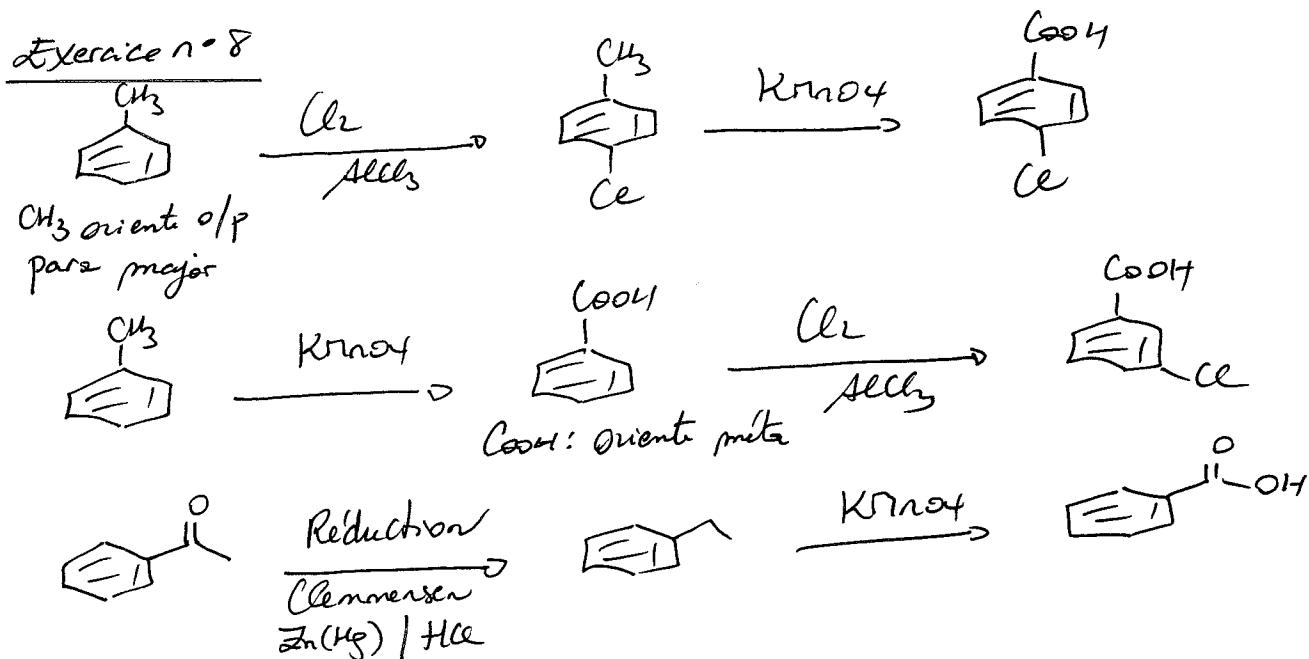
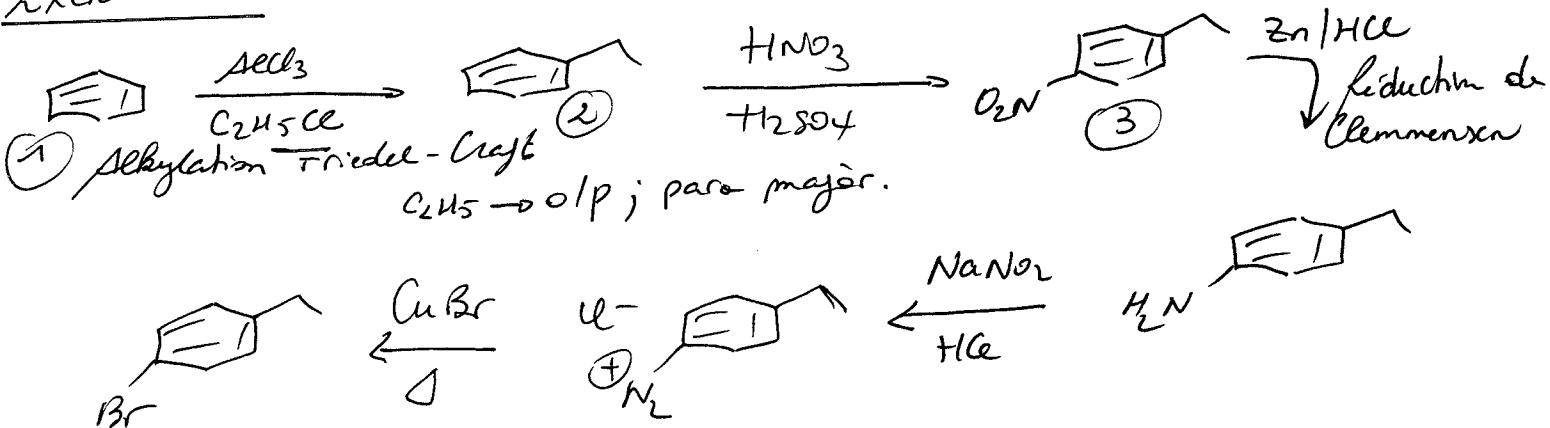
6

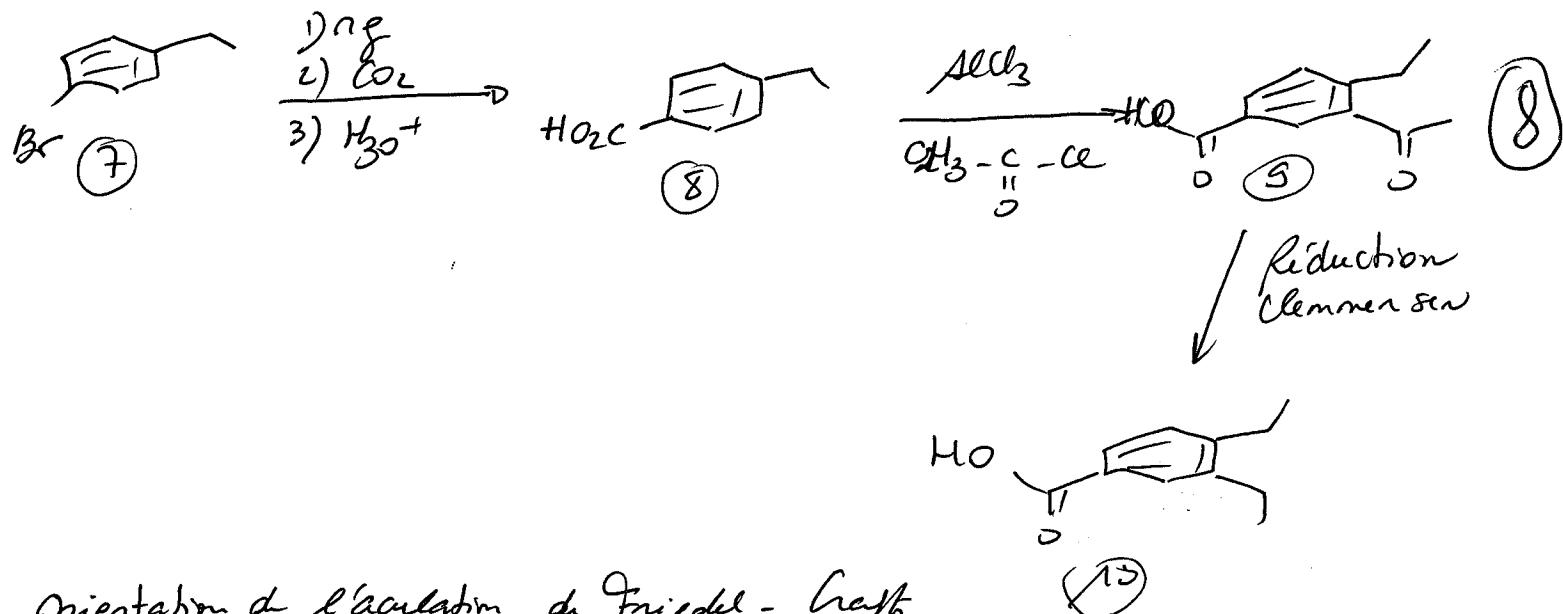


Autre possibilité: Réduction de Wolff-Kischner
 $\text{NH}_2\text{-NH}_2 \mid \text{KOH} \mid \Delta$

(*) mécanismeExercice 6

OH orientée en O/P ; para major.

Exercice n°7Exercice n°8Exercice n°9

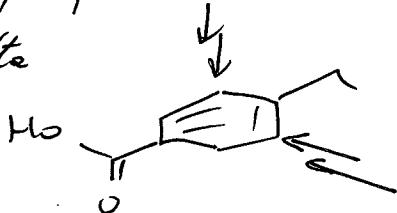


Orientation d'acylation de Friedel-Crafts

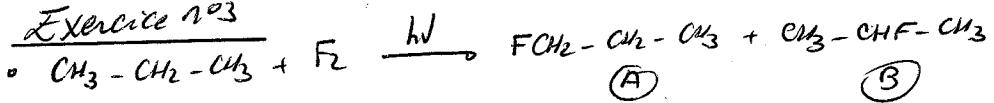


C_2H_5 → oriental o/p, position para occupied \Rightarrow ortho

$\text{CoH}_2 \rightarrow$ orient mete

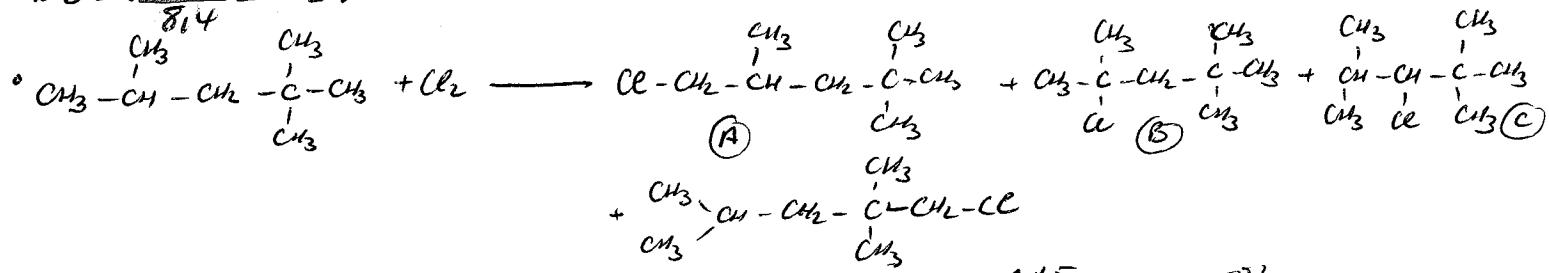


Exercise 103



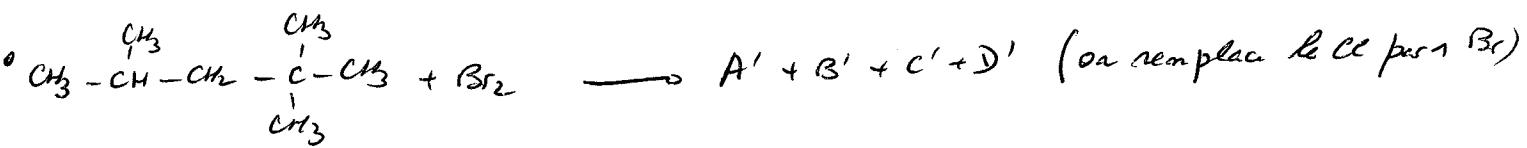
$$\% A = \frac{N^b \text{ de proton Concerné} \times \text{Résultat}}{\sum (N^b \text{ du proton Concerné}) \times \text{Résultat}} \times 100 = \frac{46 \times 1}{(6 \times 1 + 2 \times 1,2)} = \frac{6}{8,4} = 71\%$$

$$\% B = \frac{214}{814} = 29\%$$



$$\% A = \frac{6 \times 1}{(6 \times 1) + (1 \times 5) + (2 \times 4) + (9 \times 1)} \times 100 = \frac{6}{28} \times 100 = 21\%$$

$$\% C = \frac{244}{28} \times 100 = 29\% \quad \% D = \frac{91}{28} \times 100 = 32\%$$



$$\% A' = \frac{6 \times 1}{(6 \times 1) + (1 \times 6300) + (2 \times 250) + (9 \times 1)} \times 100 = \frac{6}{6815} \times 100 = 0,09\%$$

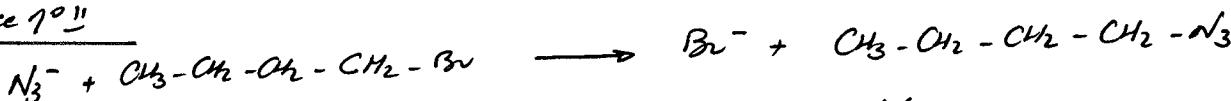
$$\% B' = \frac{6300}{6815} \times 100 = 92,44\% \quad \% C' = \frac{500}{6815} \times 100 = 7,34\% \quad \% D' = \frac{9}{6815} \times 100 = 0,13\%$$

- Dérivés phénoliques et réactifs de Grignard

Exercice n° I

- a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{K}^{\oplus} \text{CN}^{\ominus} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CN} + \text{KBr}$ SN₂ (9)
- b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{CH}_3 - \text{C}\equiv\text{C}^{\ominus} \text{Na}^{\oplus} \longrightarrow \text{CH}_3 - \text{C}\equiv\text{C} - \text{C}_2\text{H}_5 + \text{NaBr}$ SN₂
- c) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + (\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO})_2 \text{CH}^{\ominus} \text{Na}^{\oplus} \longrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO})_2 \text{CH} - \text{C}_2\text{H}_5 + \text{NaBr}$ SN₂
- d) $p\text{-C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2\text{OCH}_3 + \text{Na}^{\oplus} \text{I}^{\ominus} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{Na}^+ + p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ SN₂

Exercice n° II



- Réaction d'ordre 1 sur Nucleophile et d'ordre 1/2 sur RX

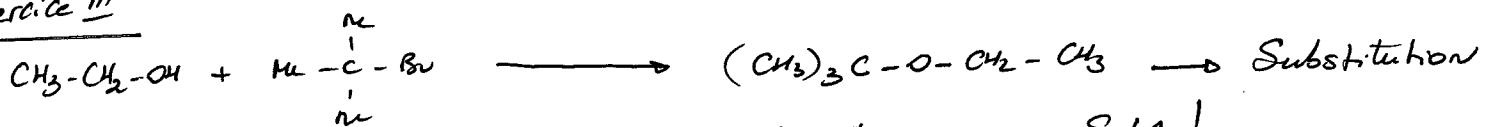
$$\text{vitesse } v = k_a [\text{Na}^-]^1 [\text{RX}]^1$$

- la vitesse v est 1330 fois plus rapide dans le DMSS ($\text{CH}_3 - \overset{\circ}{\text{S}} - \text{CH}_3$) que dans le CH_3OH .
⇒ effet de solvatation.

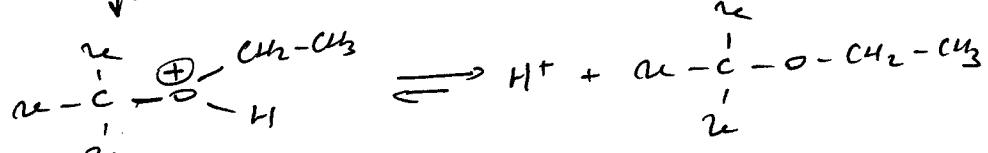
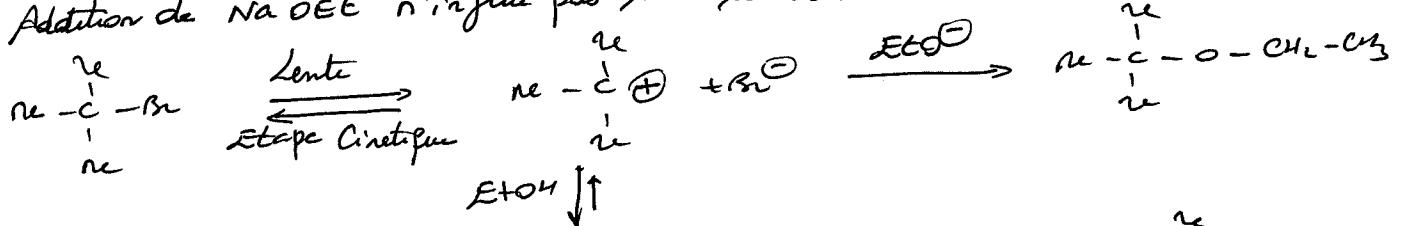
CH_3OH - solvant protogénique polaire DMSO - Solvant aprotogénique polaire
Les solvants polaires sont efficaces pour les SN₂. La polarité permet de mieux dissocier les nucléophiles de leur contre-ions.

CH_3OH Capable de faire des liaisons hydrogène avec le Na^{\ominus} , donc polarise le dernier et la rend moins actif.

Exercice III

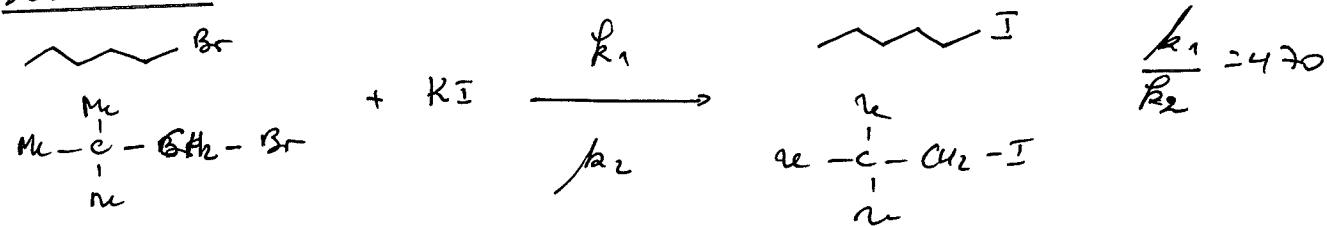


addition de NaOEt n'influe pas sur la vitesse ⇒ SN₁!

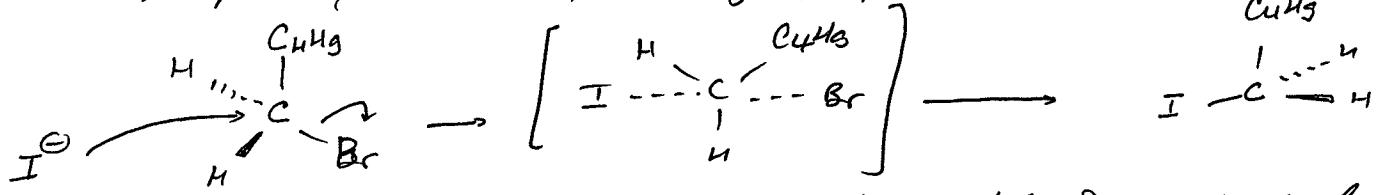


Etape qui impose la condition : la dissociation du Bromure.

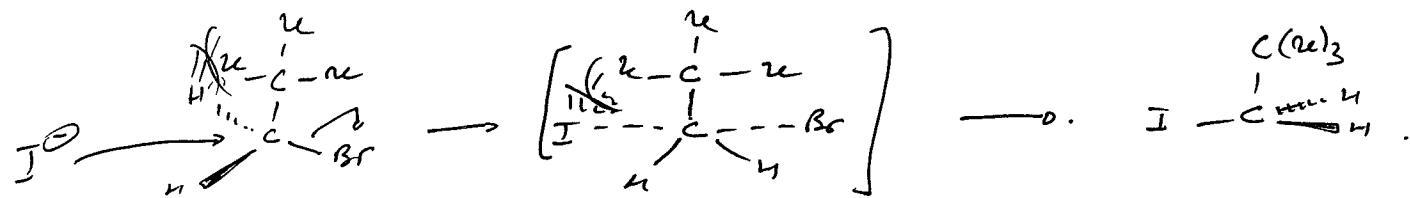
Exercice IV



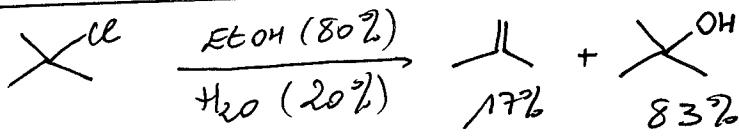
S_N2 : attaque en anti du départ du groupe partant Br^-



Dans l'autre cas \rightarrow gène stérique du tert-Butyle qui ralentit la réaction.



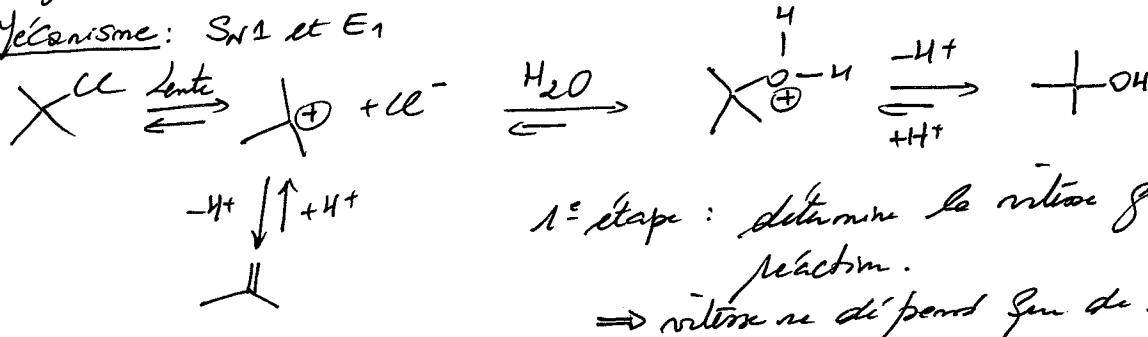
Exercice n°5



Durant la réaction
 $\frac{[\text{Alcène}]}{[\text{Alcool}]} = \text{cste}$

Ordre global = 1.

* Mécanisme: S_N1 et $E1$

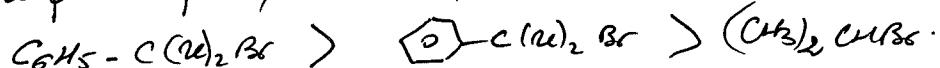


1^e étape : détermine le rendement global de la réaction.

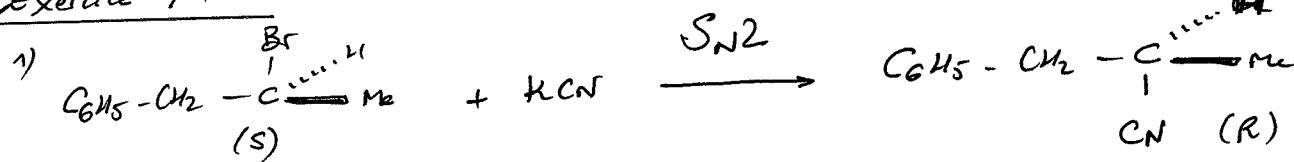
\Rightarrow vitesse ne dépend pas de la concentration du $R-Cl$.

* Classement des 3 composés.

\Rightarrow ce qui importe, c'est la stabilité du carbocation formé



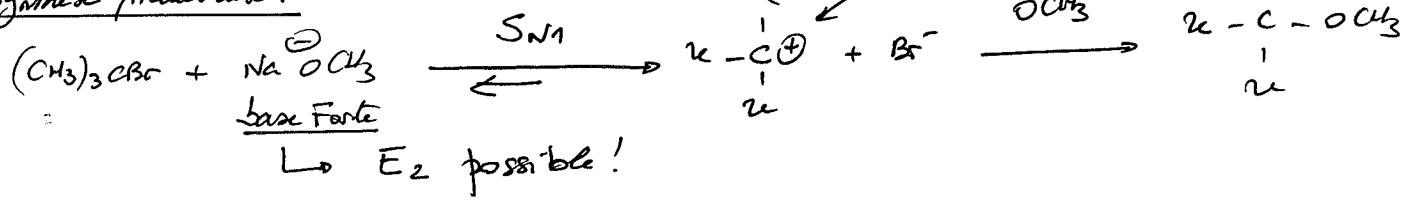
Exercice 9°6

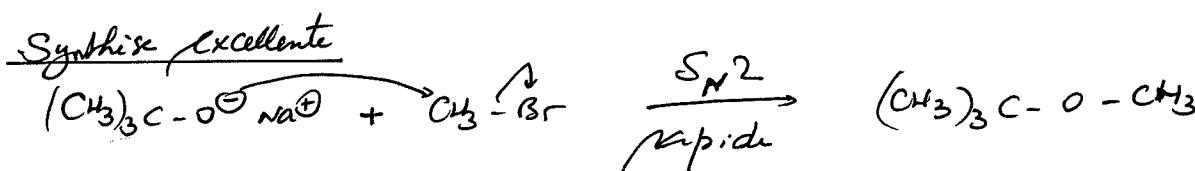
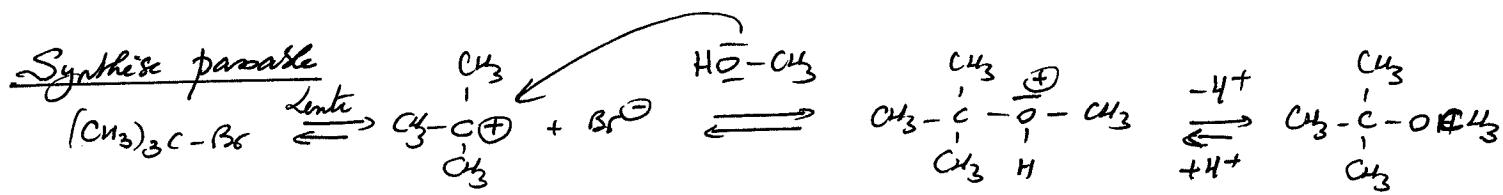
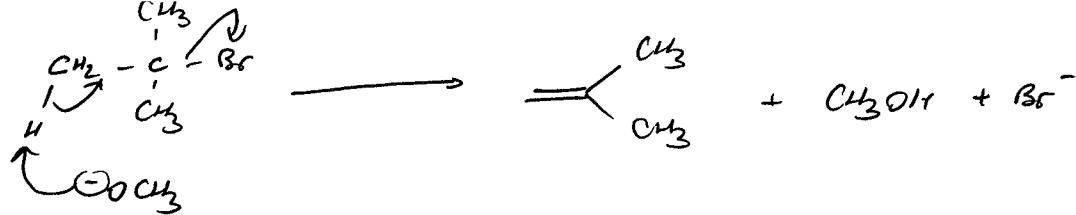


$v = k(A)(KCN) \rightarrow$ réaction d'ordre 2 $\Rightarrow S_N2 \Rightarrow$ inversion de WADEN.

Exercice 9°7

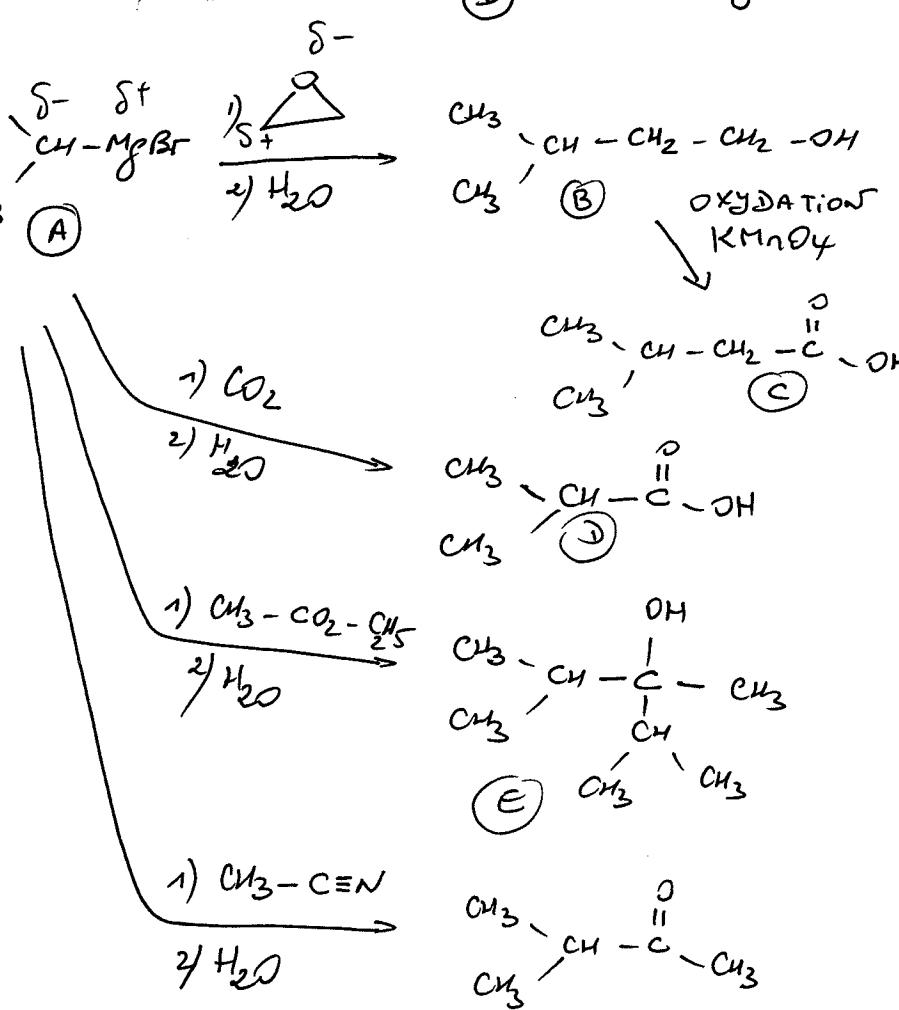
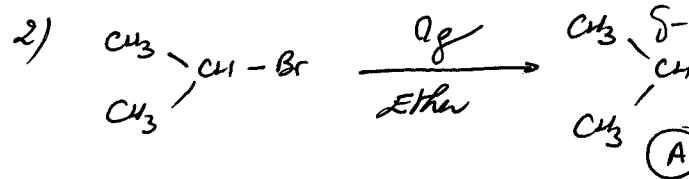
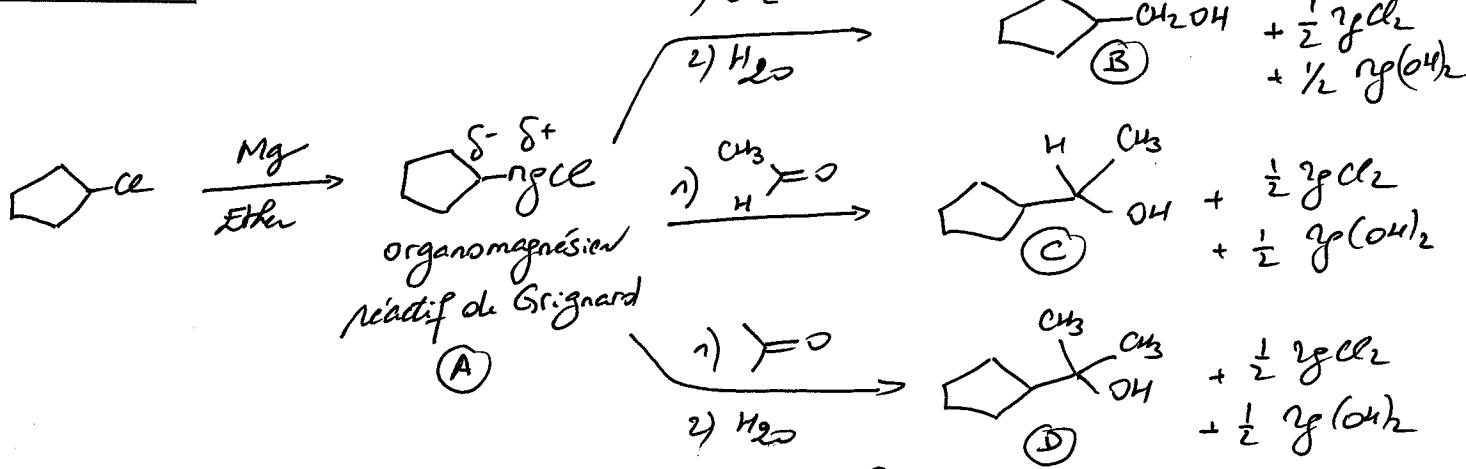
Synthèse mauvaise :





Exercice N° 8

1)

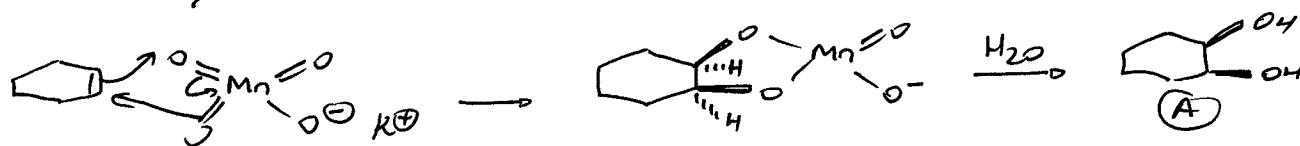


Alcènes et alcynes

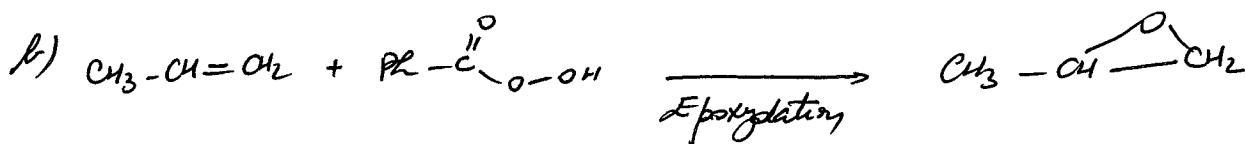
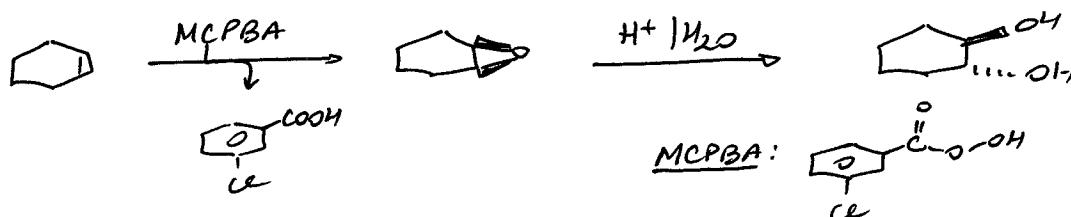
Exercice n° 1



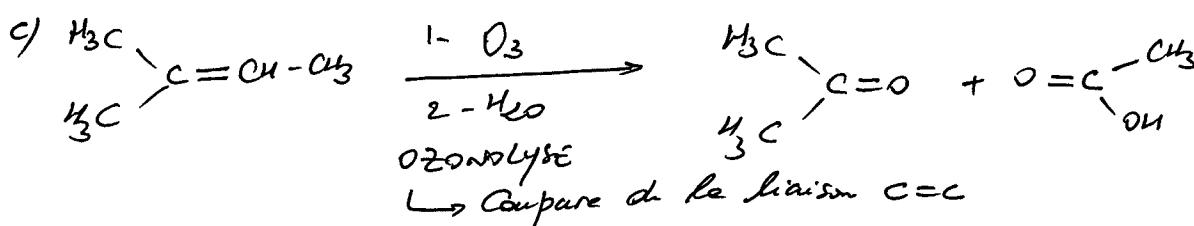
(12)



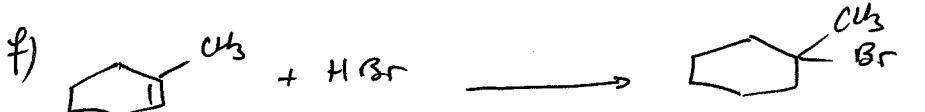
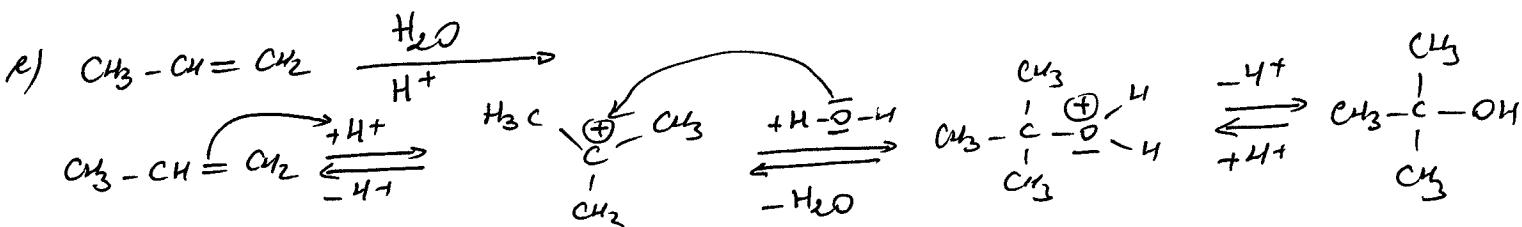
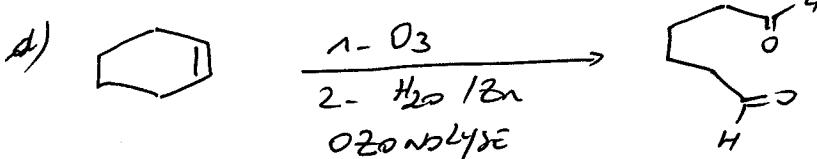
Pour obtenir le diastéréoisomère de (A) \Rightarrow MCPBA / H⁺ / H₂O



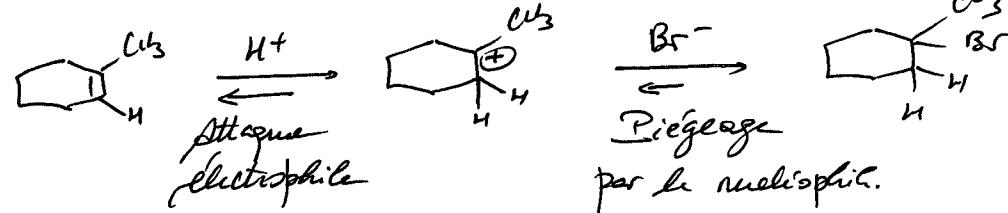
mécanisme:



le zinc décompose l'ozonide
d'intermédiaire
pour la désulfure.

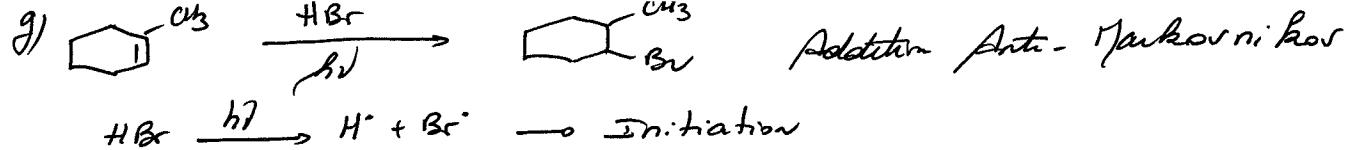


mécanisme:



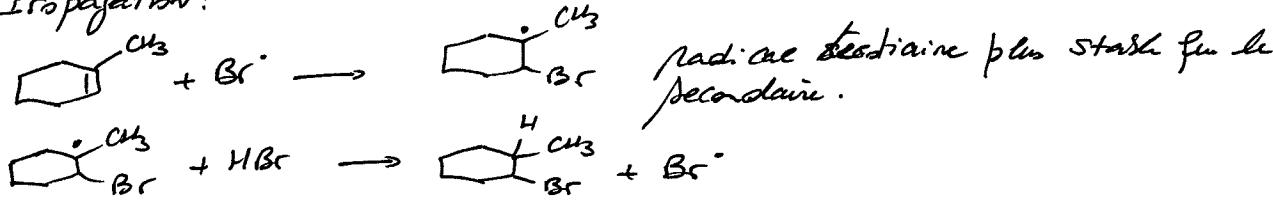
HBr : H⁺ / Br⁻

Addition type Markovnikov

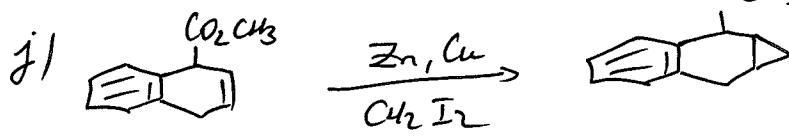
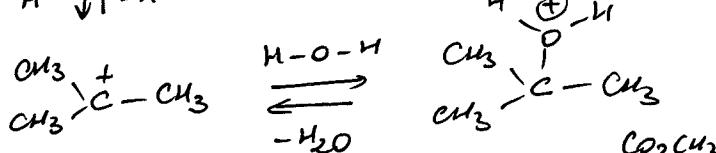
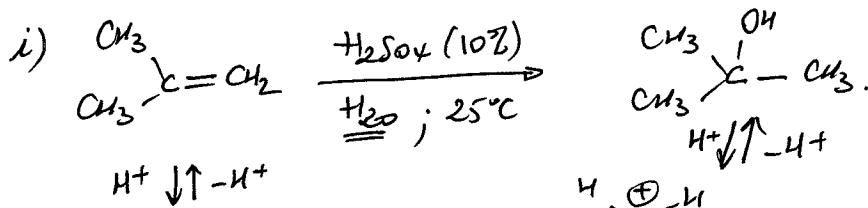
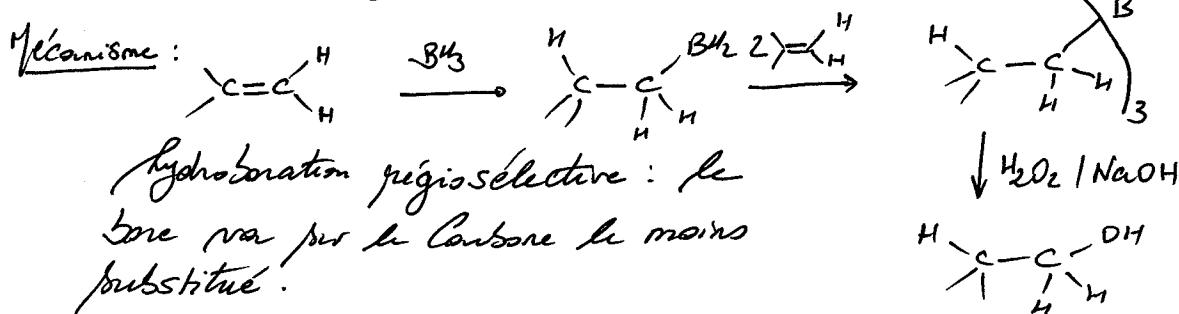
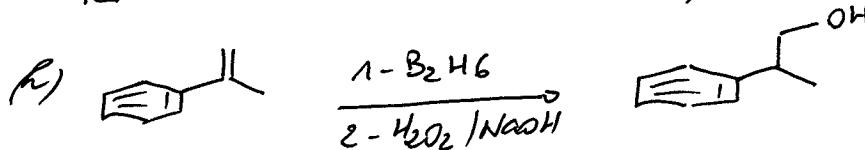


(13)

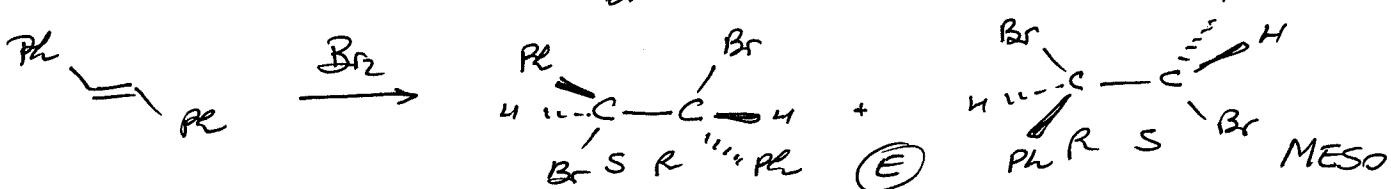
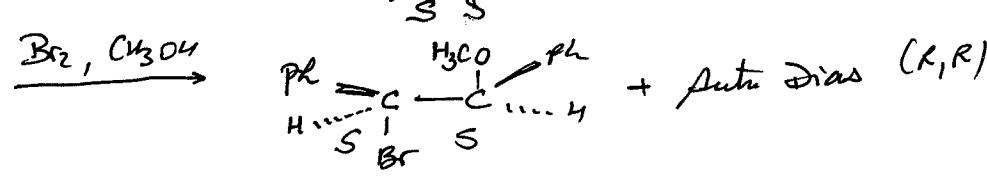
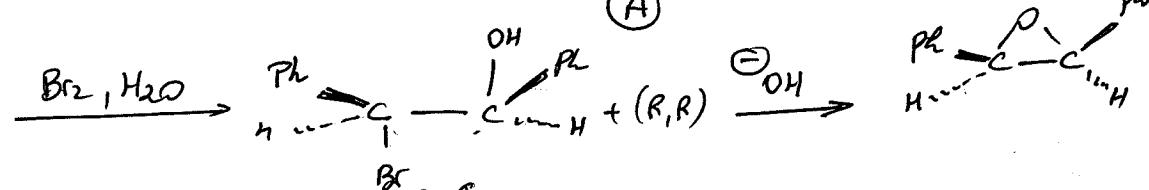
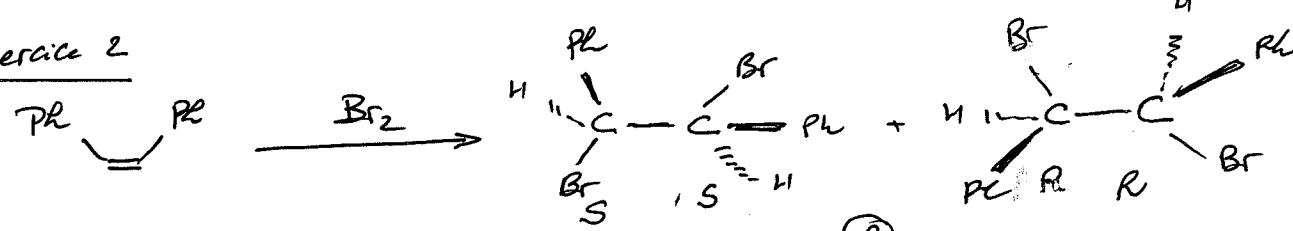
Propagation:

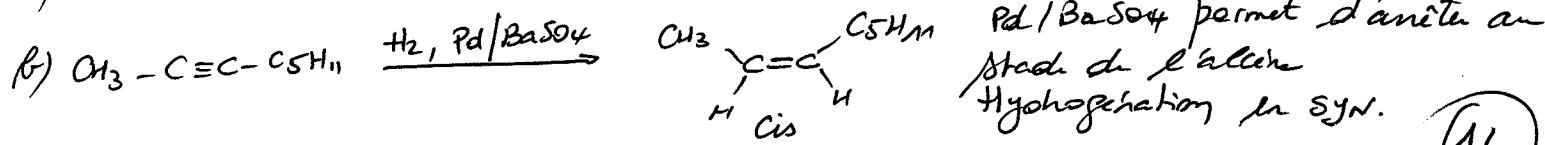
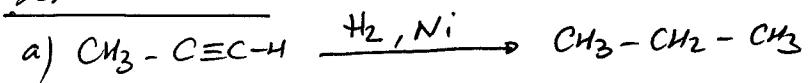


Termination: $\text{Br}^\cdot + \text{Br}^\cdot \rightarrow \text{Br}_2$; ...

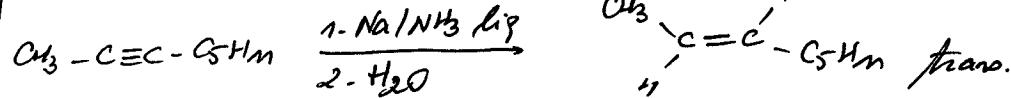


Exercice 2

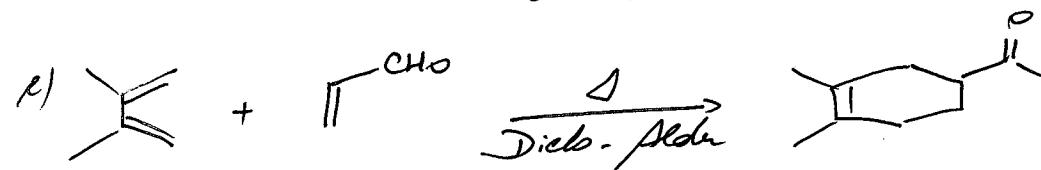
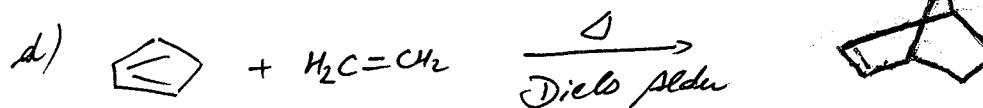
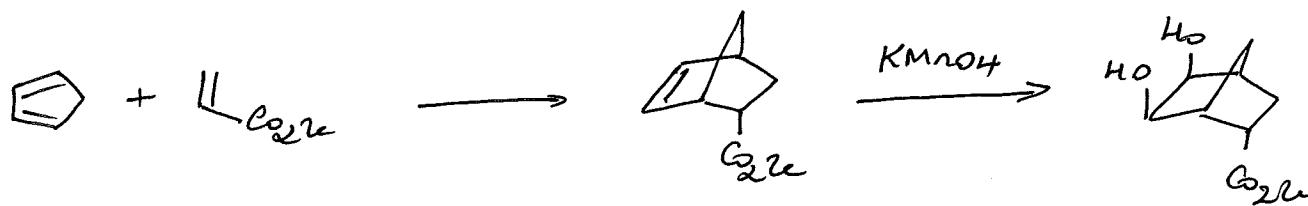
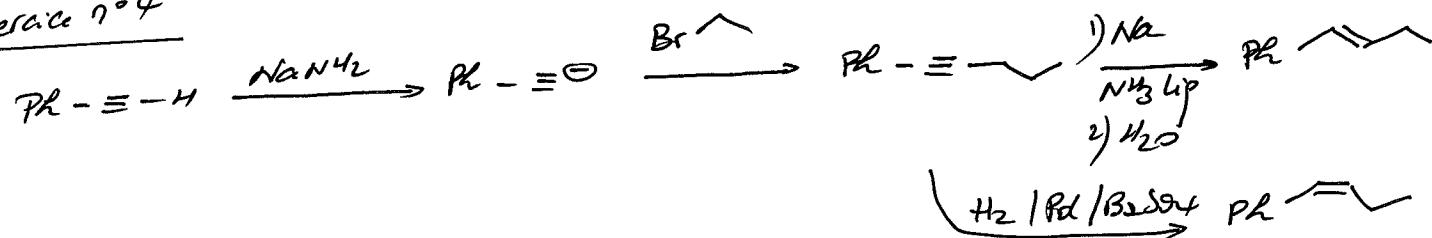
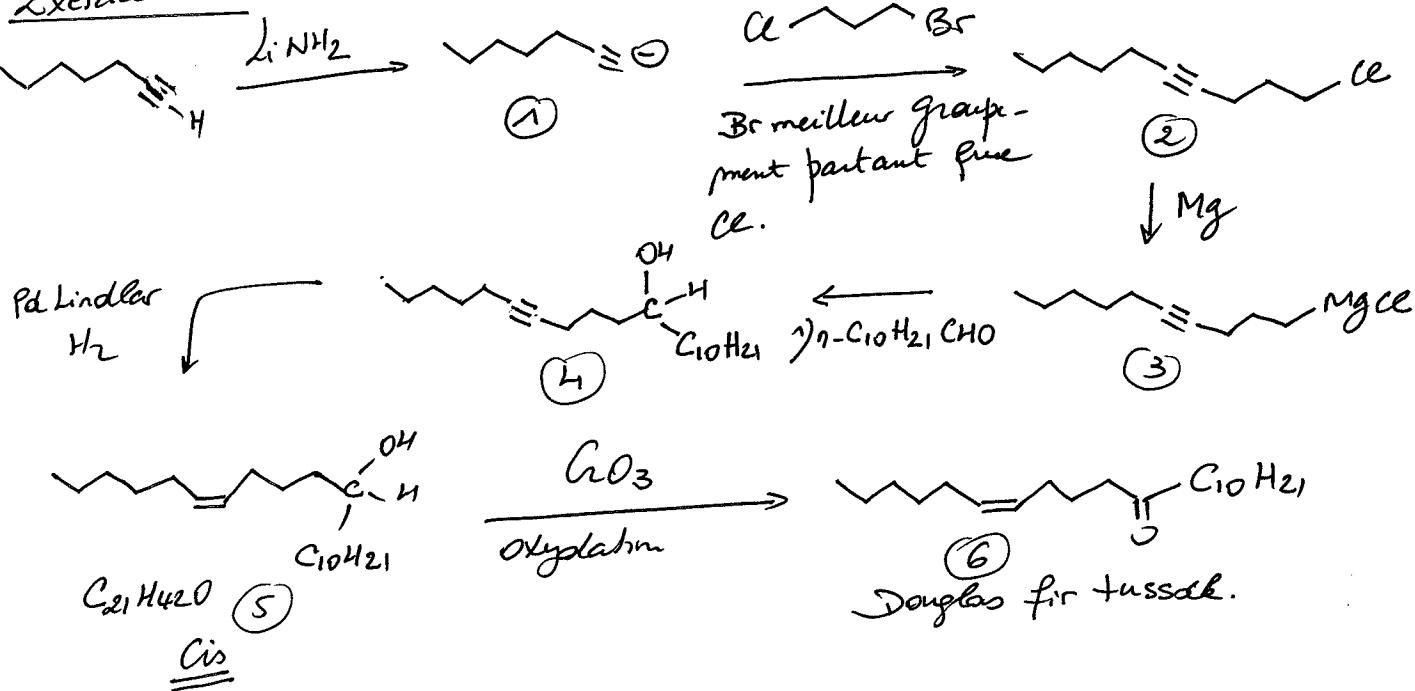


Exercice n° 3

pour obtenir l'autre pâtes isomère



(14)

Exercice n° 4Exercice n° 5

- Aldehydes, Cétones, acides Carboxyliques et dérivés

15

Exercice n°1 a)

