

Exercices - Corrigé

(1)

* Uniquement s'il s'agit d'un examen.

Pistes vertesEx 1

1. $A > B > C > D$

pour A, la charge peut être délocalisée

2. $D > C > A > B$

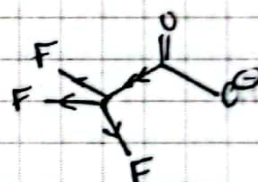
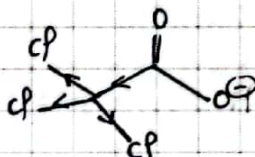
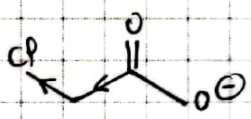
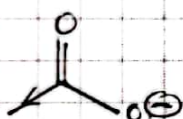
Der C : délocalisation possible

3. $D > C > A > B$

mais D, plus que C

Ex 2

1.



4,8

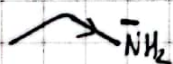
2,9

0,7

0,3

Plus la base est stable + pKa est faible

2.



4,6

10,8

11,1

35

Délocalisation
de charge

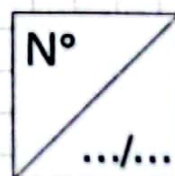
3.

forme acide conjugué
(sur ce N, le dmp est dispo)

pKa = 7,0

forme base conjuguée
(délocalisation possible
du $\ominus$)

pKa = 14,9



Ex3

1. acide salicylique : acide carboxylique (1), hydroxyle (3)
alcène (1)

(3) : ester (1), hydroxyle (1), alcène (1), cétaf (1)

2. pK_a des a.c. : $\approx 4-6 \rightarrow$ dans l'eau neutre, $pH=7$
donc forme basique (carboxylate)

Ex4

1. phénol : polaire et protique

$\rightarrow$ interaction van der Waals (r_{vdw}) pour qq dizaine de $kJ \cdot mol^{-1}$

$\rightarrow$ type London : (induit-induit)

Keesom : (permanent-permanent)

Debye : (permanent-induit)

$\rightarrow$ liaisons hydrogène : $10-100 kJ \cdot mol^{-1}$

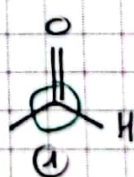
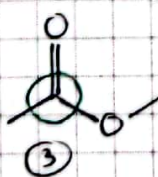
mais cycle plutôt hydrophobe $\rightarrow$ limite la solubilité.

2. On peut le mettre sous sa forme basique, l'eau solvate bien les ions

Pistes bleues

Ex5

1.



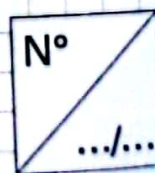
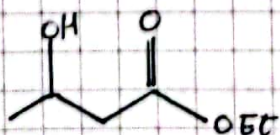
○ site électrophile

site stabilisé par effet donneur $\rightarrow$ électrophilie $\searrow$

Δ sur (3), effet mésomère $>$ effet inductif

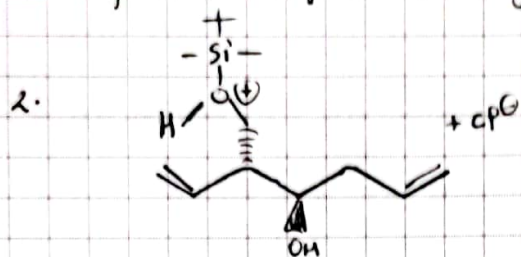
2. $NaBH_4$ = réducteur $\rightarrow$ réduction d'une cétone

$\hookrightarrow$ réducteur doux



Ex 6.

1. l'alcool attaqué est un alcool primaire donc moins encombré et plus nucléophile $\rightarrow$ régiosélectivité



triéthylamine = base qui permet de déprotoner l'ion $\oplus$ plutôt que de former HCl

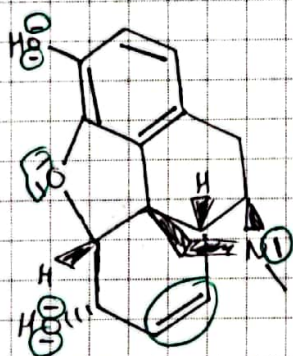
3. Etape 1 : addition nucléophile

Etape 2 : Elimination

Etape 3 : réaction acide-base

Ex 7.

1.



sites nucléophiles

2.



sites électrophiles

3. $V_N > V_O \rightarrow N$ est plus polarisable donc plus nucléophile

4. N est plus encombré.

5. 1 seul des alcools va être protégé, les doublets non liés du OH sur le cycle aromatique est engagé dans la conjugaison du cycle $\rightarrow$ c'est celui du bas qui sera protégé.

6. $pK_a \text{ a.c.} \approx 4-6$, $pK_a \text{ amine} \approx 9 \rightarrow \text{sup} \rightarrow \text{réac}^\circ \text{ A/B.}$

$\rightarrow$ pyridinium.

Ex 8.

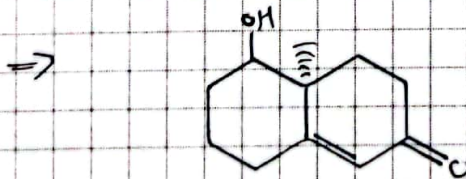
1. organolithien = organomagnésien = base + nucléophile
ici, remplacement d'un H par Li⁻ → côté base
qui intervient. (H acide, carbanion, chélation par Li⁺)
2. C'est le rôle de nucléophile qui est utilisé

ne rien
écrire
dans

la
partie
barrée

Ex 9.

1. Nucléophilie ↑ avec polarisabilité qui ↑ avec le volume
⇒ ion tétrahydraluminate > ion tétrahydroborate > ion hydruie
2. Hydruie ⊕ base que Nu → déprotone le composé
Tétrahydraluminate ⊕ Nu que base → attaque Nu sur les C fonctionnels
3. Protection de la cétone avec un réducteur doux NaBH₄
puis attaque Nu avec LiAlH₄ puis déprotection
 - NaBH₄
 - LiAlH₄, THF, Hydrolyse
 - Hydrolyse acide
4. bandes de C=O mais 1690 cm⁻¹ = C=O conjuguée alors
que 1730 = C=O libre. → il reste un C=O conjugué



N°

.../...

Exercices - Corrigé

(2)

* Uniquement s'il s'agit d'un examen.

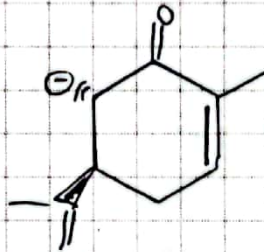
EX 10

1. pour pK_{a1} , $\oplus$ la chaîne est longue, plus pK_a est grand. La molécule longue est stabilisée par effet inductif donneur.
- 2° $pK_a \oplus$ élevé car anion double moins stable que anion simple

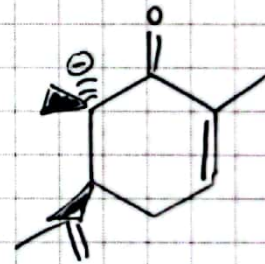
2. On fait réagir une amine et une base de $pK_a > 35$.

pK_{a1} ordre de 9-10, pK_{a2} ordre de 35

3. carbanion issu de 4



il y a ensuite une S_N2 avec $MeI \rightarrow$



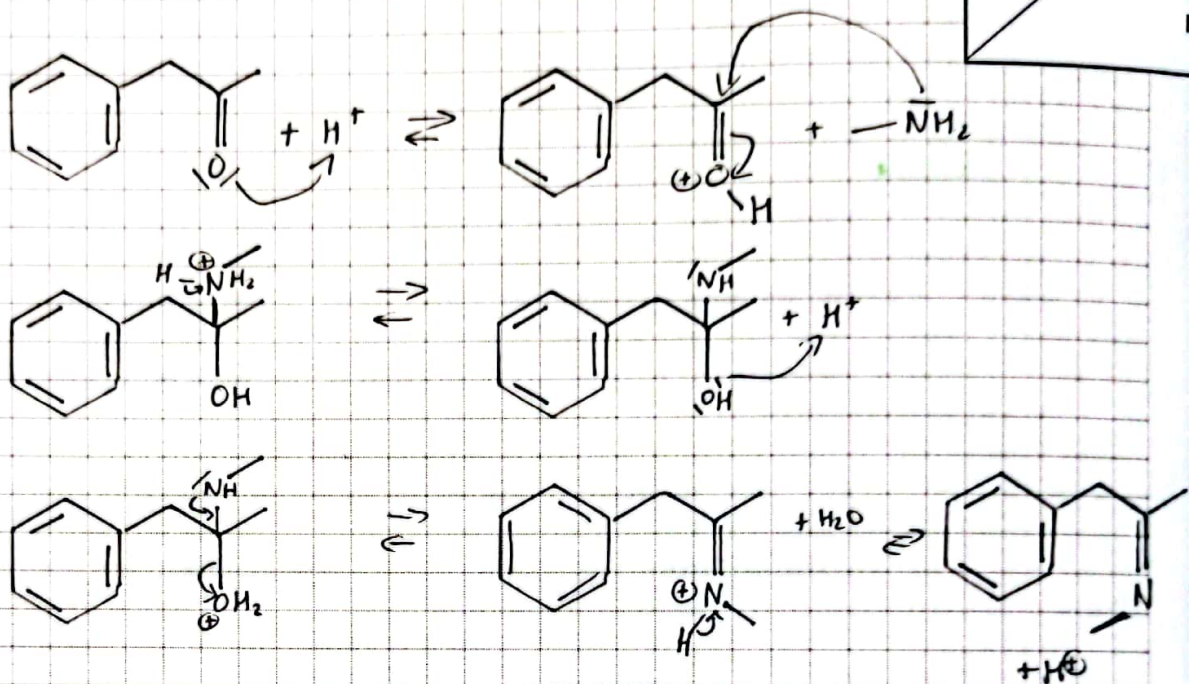
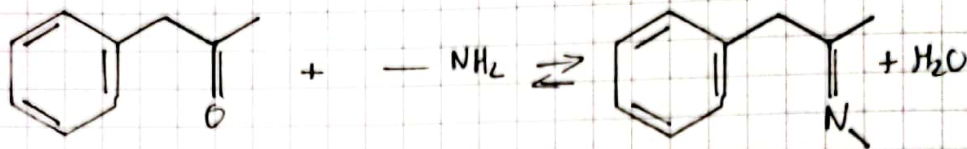
puis S_N1 et S_N2 en compétition car carbocation

stabilisé par effet mésomère mais destabilisé par effet inductif

N°

Ex 11.

1.



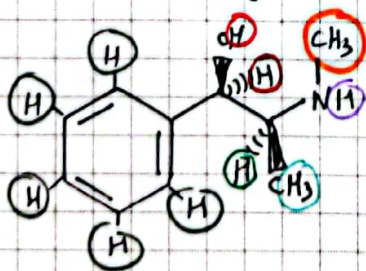
2.



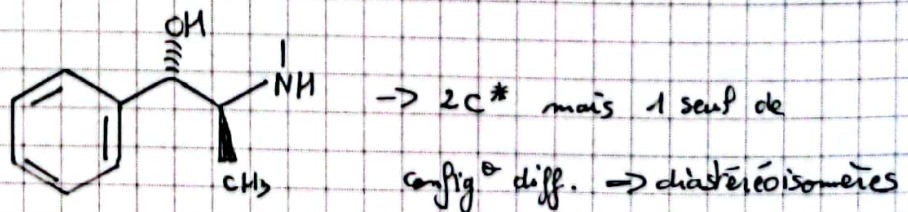
3. On obtient un racémique et les effets des énantiomères ne sont peut-être pas les mêmes (la (-)-mor est + dangereuse que la (+)-)

4. à nouveau une réduction (alcool $\rightarrow$ alcane)

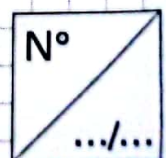
5. De droite à gauche 1-2-3-4-5-6-7



6.



7. avantage: on obtient un seul énantiomère $\rightarrow$ produit @ pur



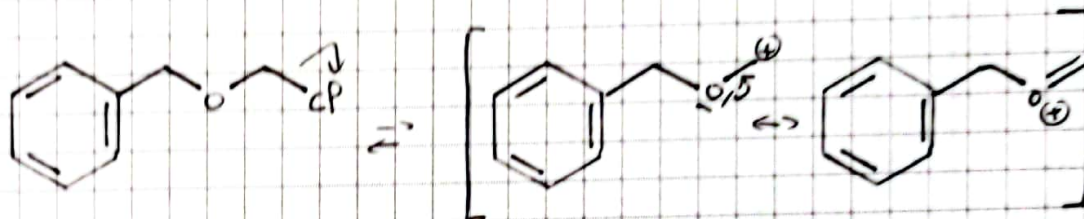
Ex 12

1. intermédiaire carbanion stabilisé par conjugaison



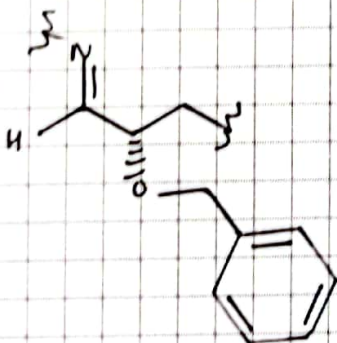
$\text{c-PyN}^\ominus$ joue le rôle d'une base pour capter 1 proton

2. 9 produit un carbocation stabilisé par délocalisation de charge



$\Rightarrow \text{SN1}$

- 3.

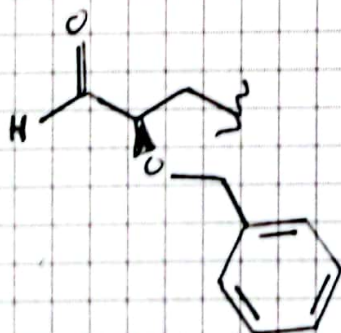


2 C^* $\rightarrow$ 1 seul différent entre 10 et 10'

$\Rightarrow$ diastéréoisomères $\rightarrow$ pas les $\approx$

propriétés $\varphi \rightarrow$ séparation par chromat

- 4.



N°