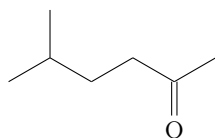


Exercices

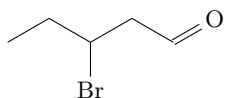
Application du cours

Exercice 1 : nomenclature des aldéhydes et des cétones

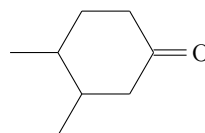
1. Donner le nom des composés suivants en nomenclature systématique.



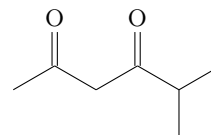
A1



A2

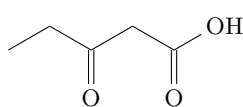


A3

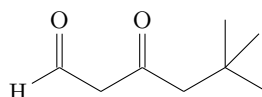


A4

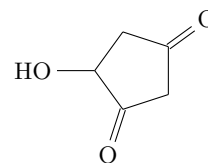
2. Les règles de nomenclature prévoient l'ordre de priorité décroissante : acide carboxylique, aldéhyde, cétone, alcool. Lorsqu'elle n'est pas prioritaire, la fonction carbonyle est désignée par la désinence *-oxo-* ; de même le groupe alcool est appelé *-hydroxy-*. Donner le nom des composés suivants en nomenclature systématique.



A5



A6



A7

Exercice 2 : polarité de la liaison carbonyle

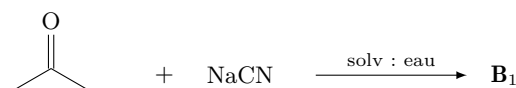
1. Écrire les deux formes limite acceptables de la liaison carbonyle. En supposant que la fonction carbonyle soit entièrement sous sa forme limite ionisée, calculer le moment dipolaire de la liaison. Sa longueur est d'environ $d \approx 122 \text{ pm}$.
2. Expérimentalement, on évalue le moment dipolaire de la liaison carbonyle à 2,8 D. En déduire le poids approximatif de chacune des deux formes limite dans la description de la liaison. $1 \text{ D} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$.

Exercice 3 : Préparation d'un ion alcynure

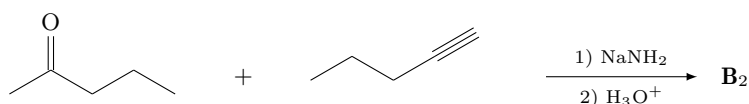
L'ion alcynure est la base conjuguée d'un alcyne vrai, c'est-à-dire un alcyne qui porte un atome d'hydrogène lié à un des atomes de carbone de la triple liaison : $\text{RC} \equiv \text{CH}$. Pour ce couple $\text{p}K_a \approx 25$. Proposer une base permettant d'obtenir un ion alcynure. Dans quel type de solvant peut-on faire la réaction ?

Exercice 4 : addition de nucléophiles carbonés

1. Donner le produit obtenu dans la réaction suivante, et écrire le mécanisme de sa formation.



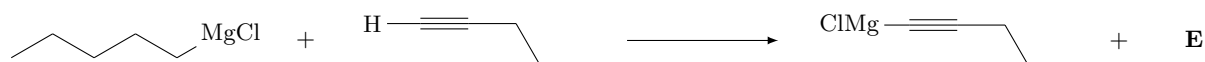
2. Après avoir précisé le rôle de l'amidure de sodium NaNH_2 , donner les trois étapes du mécanisme menant au produit final après traitement hydrique.



couple $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C} \equiv \text{CH} / \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C} \equiv \text{C}^\ominus$: $\text{p}K_a = 25$
couple $\text{NH}_3 / \text{NH}_2^\ominus$: $\text{p}K_a = 35$

Exercice 5 : préparation d'un organomagnésien acétylénique

Il est impossible de préparer un organomagnésien acétylénique, c'est-à-dire sur un carbone engagé dans une triple liaison, par la méthode classique. Un tel composé est obtenu par réaction d'un organomagnésien sur un alcyne vrai, c'est-à-dire possédant un atome d'hydrogène sur la triple liaison. Un exemple est donné ci-dessous.

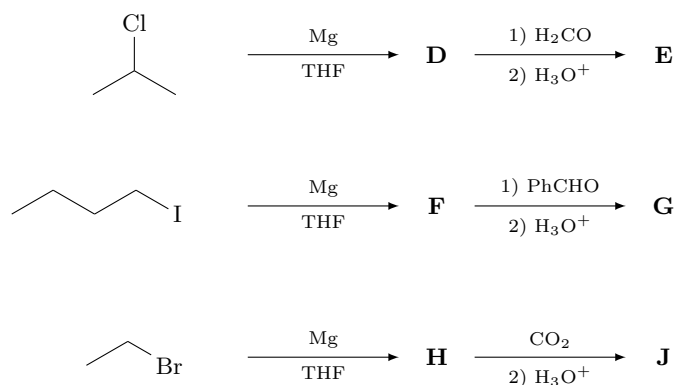


1. De quel type de réaction s'agit-il ? Identifier le composé **E**.
2. Écrire un mécanisme réactionnel simplifié à l'aide du formalisme des flèches courbes.

couple $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C} \equiv \text{CH} / \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C} \equiv \text{C}^\ominus$: $\text{p}K_a = 25$

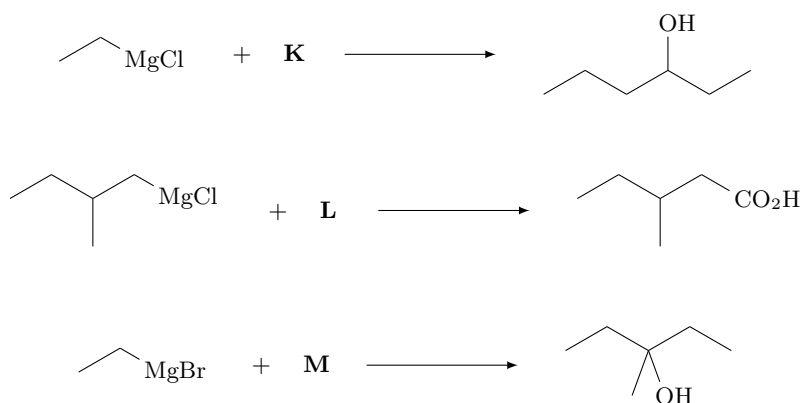
Exercice 6 : réaction d'organomagnésiens

Identifier les produits obtenus lors des séquences réactionnelles suivantes.



Exercice 7 : réaction d'organomagnésiens

Identifier les produits nécessaires lors des séquences réactionnelles suivantes menée dans le THF et terminées par un traitement hydrique.



Entrainement

Exercice 8 : stéréochimie de la réduction par le borohydrure

On traite la (2*S*,5*R*)-5-éthyl-2-méthylcyclohexanone par le borohydrure de sodium dans l'éthanol.

1. Quel est le produit formé ?
2. Discuter de géométrie d'arrivée de l'ion hydruure sur le groupe carbonyle. En déduire sous combien de stéréoisomères le produit final est obtenu, et préciser le lien stéréochimique entre eux.

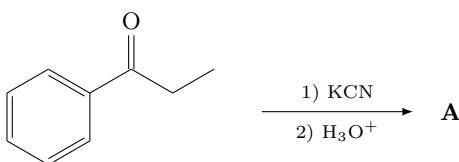
Exercice 9 : préparation d'un composé deutérié

Le deutérium est l'isotope ^2H de l'hydrogène. Il est utilisé en chimie organique pour marquer une molécule ou un site particulier d'une molécule. Une voie de synthèse utilise les propriétés acido-basiques des organomagnésiens.

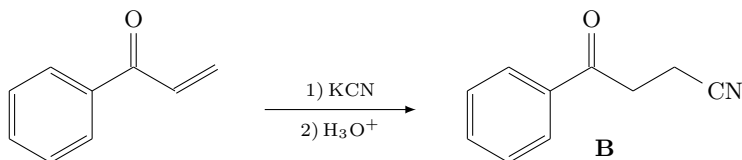
À partir de 2-bromopropane et d'eau lourde D_2O , proposer une voie de synthèse du 2-deutéropropane.

Exercice 10 : addition 1,4 sur une cétone conjuguée

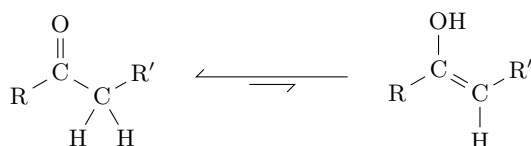
On considère la 1-phénylpropanone soumise à l'action du cyanure de potassium suivie d'une hydrolyse.



La même réaction menée sur la 1-phénylprop-2-ènone conduit quasi-exclusivement au composé **B**, représenté ci-dessous.

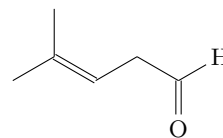


1. Donner le produit **A** obtenu.
2. Montrer que la 1-phénylprop-2-ènone possède deux sites électrophiles. Expliquer alors l'addition du groupe nitrile (CN) en bout de chaîne.
3. Expliquer alors la formation du produit final, sachant que les composés carbonylés sont en équilibre (généralement très déplacé vers l'aldéhyde ou la cétone) avec une forme énol.



Exercice 11 : réduction d'un composé bifonctionnel

Le 4-méthylpent-3-énal ci-contre comporte une fonction aldéhyde et une fonction alcène. On étudie l'action de deux réducteurs sur cette molécule : le borohydrure de sodium NaBH_4 et le dihydrogène (en présence d'un catalyseur composé d'une poudre de nickel).

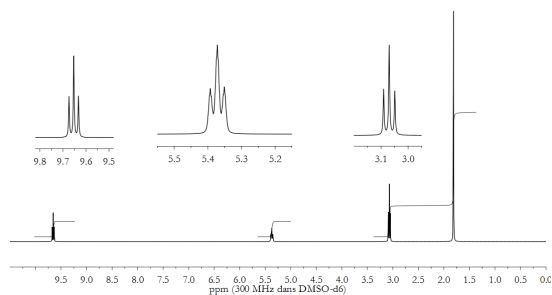


1. Sur le spectre de RMN, identifier les signaux caractéristiques des deux groupes fonctionnels du 4-méthylpent-3-énal.
2. Quelles sont les fonctions qui peuvent *a priori* subir une réduction ? En quoi sont-elles alors converties ?

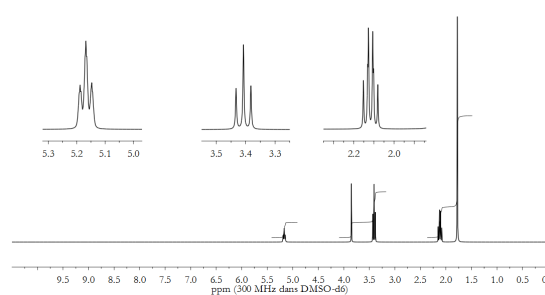
On réalise trois expériences et on analyse par RMN le produit final obtenu.

- La réaction avec le borohydrure de sodium dans l'éthanol conduit au composé **A**.
- La réaction avec le dihydrogène en présence de nickel sous 1 bar et à 25 °C conduit au composé **B**.
- La réaction avec le dihydrogène en présence de nickel sous 5 bar et à 80 °C conduit au composé **C**.

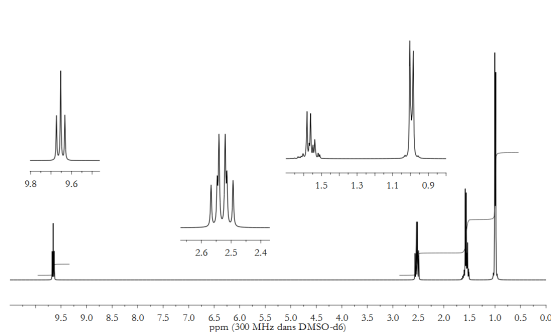
3. Quel est la formule du composé **A** ? Justifier à l'aide du spectre de RMN. Quelle modification notable observerait-on sur le spectre IR lors du passage du 4-méthylpent-3-énal à **A** ?
4. Même question pour le composé **B**.
5. Même question pour le composé **C**.
6. Discuter de la sélectivité de ces réactions.



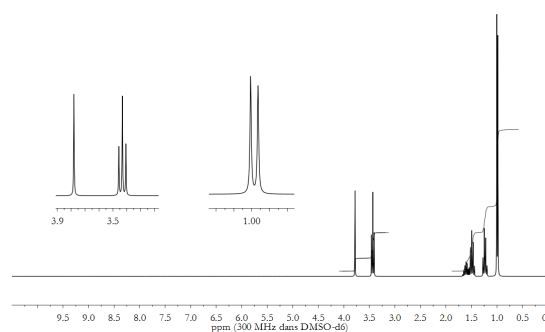
4-méthylpent-3-énal



composé **A**



composé **B**



composé **C**

Exercice 12 : synthèse et titrage d'un organomagnésien

On synthétise un organomagnésien mixte en faisant réagir un excès de magnésium métallique sur une solution contenant 10 mL de 1-bromobutane (masse volumique $1,28 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) et 90 mL d'éther diéthylique (éthoxyéthane).

1. Écrire l'équation-bilan de la réaction de formation de l'organomagnésien.

2. Rappeler succinctement les précautions à prendre pour réaliser cette synthèse.

On souhaite titrer le bromure de butylmagnésium formé. Pour cela, on prépare une solution d'alcool benzylique PhCH_2OH fraîchement distillé (Ph est le groupe phényle C_6H_5) de concentration $C = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le toluène ; cette solution est placée dans une burette. Dans un erlenmeyer de 50 mL bien sec, on introduit 10 mL d'éther diéthylique anhydre et une pointe de spatule d'un indicateur coloré, la 2, 2'-bisquinoléine. Cette molécule forme un complexe coloré en présence d'organomagnésien. On prélève un volume $V_0 = 5 \text{ mL}$ de la solution de l'organomagnésien, qu'on verse rapidement dans l'erlenmeyer ; celui-ci prend une teinte saumonée. On verse le réactif titrant jusqu'à disparition de cette teinte, ce qui a lieu pour un volume $V_E = 7 \text{ mL}$.

3. Écrire l'équation-bilan de la réaction de titrage.

4. Déterminer la concentration C_0 en organomagnésien dans la solution initiale.

5. Calculer le rendement de la synthèse magnésienne. Conclure.



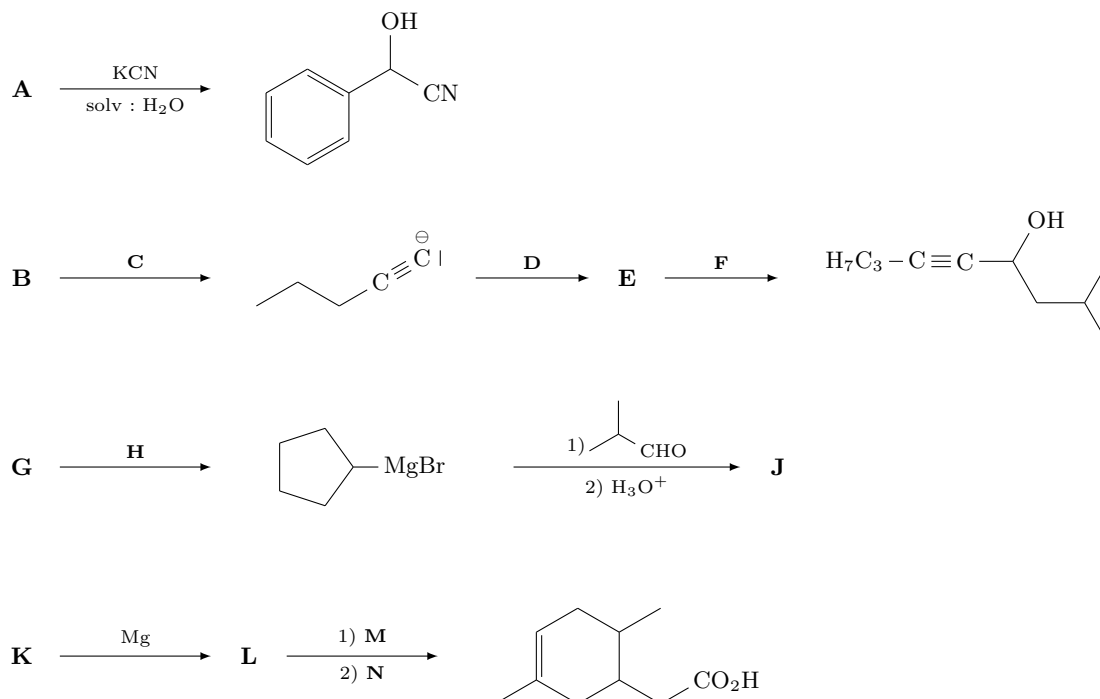
Exercice 13 : analyse rétrosynthétique

Proposer une voie de synthèse du pentan-2-ol, à partir de molécules ayant une chaîne carbonée d'au moins 2 atomes de carbone.

Travaux dirigés

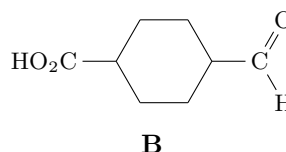
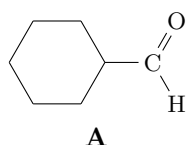
Exercice 1 : additions nucléophiles

Déterminer les espèces manquantes, et préciser les conditions.



Exercice 2 : réduction de carbonyles

1. Écrire le mécanisme et le bilan de la réaction entre le borohydrure de sodium et l'aldéhyde **A**, la réaction étant menée dans l'éthanol.
2. Calculer la masse de borohydrure de sodium à introduire utiliser si on veut réduire 1 g de **A**.



3. Justifier qu'on puisse mener la réaction dans l'éthanol, mais que ce ne soit pas possible dans l'acide éthanoïque.
4. Calculer alors la masse de borohydrure de sodium à utiliser si on veut réduire 1 g de **B**.

	H	B	C	O	Na
$M (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	1	10,8	12	16	23

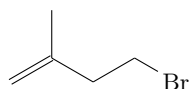
TABLE 1 – Masses molaires.

Exercice 3 : stratégie de synthèse

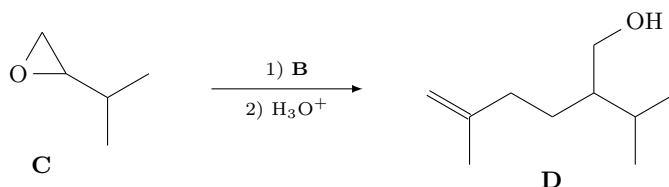
On dispose de tous les isomères de position du propanol, et de tous les isomères de position du bromopropane. Tous les réactifs minéraux et solvants usuels étant disponibles, proposer une synthèse du 2-méthylpentan-2-ol.

Exercice 4 : synthèse du menthol

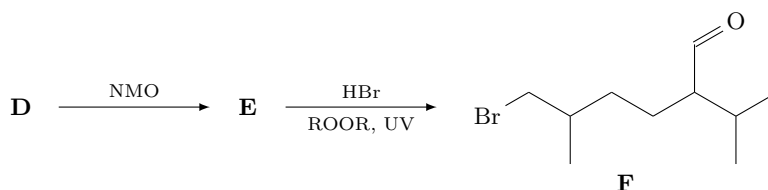
Le menthol est un terpène qui participe à l'arôme de nombreux végétaux. Il peut être synthétisé à partir du bromoalcène **A** ci-dessous. Dans une première étape, on fait réagir **A** sur du magnésium pour conduire à **B**.



1. Donner la structure de **B**, et rappeler succinctement les conditions de sa formation.
2. Expliquer pourquoi **B** réagit avec l'époxyde **C**, et proposer un mécanisme pour la formation de **D**.



On effectue la séquence réactionnelle suivante à partir de **D**.



3. Donner la formule de **E**, de formule moléculaire $C_{10}H_{18}O$, sachant que le NMO est un oxydant doux.
4. La réaction de formation de **F** à partir de **E** présente-t-elle une sélectivité, et si oui laquelle ?
5. Expliquer la fin de la séquence réactionnelle qui conduit à la formation du menthol.

