CHIMIE ORGANIQUE

I. Structure des entités chimiques organiques

Q.I.1: Définir un *centre stéréogène*. Lister deux types de centres stéréogènes et les définir.

Réponse : Un *centre stéréogène* est un atome, ou un groupement d'atome, pouvant conduire à l'existence de **plusieurs stéréoisomères de configuration**. Il existe **deux types** de centres stéréogènes :

• Carbone stéréogène : si les quatre substituants qui lui sont reliés sont différents.



• Double liaison C=C stéréogène : si les atomes ou groupes d'atomes portés par chaque carbone impliqué dans la liaison sont différents.

 $A \neq A$

B ≠ B'

Q.1.2: Définir un objet chiral. Donner des exemples de la vie de tous les jours et des exemples en chimie.

Réponse : Un objet chiral est un objet qui n'est **pas superposable** à son image par un miroir plan.

 ${\it Exemples}: \mbox{Une main, une chaussure sont des objets chiraux. Deux exemples de molécules chirales:}$

Q.1.3: À quelles conditions sur un élément de symétrie une molécule est-elle chirale?

Réponse: Un molécule qui possède un **plan** ou un **centre** de symétrie est **achirale**.

$$\begin{array}{c|c} CI & OH \\ H & CI \\ achirale & achirale \\ (plan \ de \ symétrie) & (centre \ de \ symétrie) \end{array}$$

 ${f Q.l.4}$: Définir le *stéréodescripteur* (ou la configuration absolue) d'un carbone stéréogène (asymétrique).

Réponse : Un **descripteur stéréochimique** a pour but de nommer la configuration d'un carbone. On peut ainsi, grâce au descripteur, déterminer l'agencement spatial des substituants autour d'un carbone asymétrique ou d'une liaison C=C.

Q.1.5: Définir des *stéréoisomères de configuration*. Préciser les deux types de stéréoisomérie de configuration. Donner des exemples.

Réponse: Deux **stéréoisomères de configuration** sont des molécules qui ont la **même formule semi-développée** mais des représentations de CRAM différentes. Il existe des **énantiomères** (deux stéréoisomères images l'un de l'autre par un miroir plan) et des **diastéréoisomères** (stéréoisomères non images l'un de l'autre par un miroir plan).

énantiomères	diastéréoisomères	
Les deux stéréoisomères sont images	Les deux stéréoisomères ne sont pas	
l'une de l'autre par un miroir plan.	images l'une de l'autre par un miroir plan.	
HO OH Et''' (S) (S) (Y) Me Me''' (R) (R) (Y) (Y) Et Me Br Me	HO OH HO OH Et'' (S) (S) (") (Me Me'') (R) (S) (") (Me Me Br Et Br	

Q.I.6: Définir un composé méso. Donner un exemple.

Réponse : Un composé méso est une molécule **achirale** qui possède au moins **deux atomes de carbone asymétriques** ainsi qu'un **plan ou un centre** de symétrie.

Q.I.7 : Définir le *pouvoir rotatoire* (avec des mots).

Réponse : Le *pouvoir rotatoire* d'une solution, noté α et exprimé en degrés, est l'**angle de déviation** du **plan de polaritation d'une lumière polarisée rectilignement** traversant un échantillon de cette solution.

Q.1.8 : Énoncer la loi de Biot en précisant les noms et unités des grandeurs intervenant dans cette loi.

Réponse : La loi de Biot relie le pouvoir rotatoire α (°) d'une solution à la concentration c_i ($g \cdot L^{-1}$), à la longueur ℓ (dm) de la cuve utilisée et au pouvoir rotatoire spécifique $\left[\alpha_i\right]$ (° · L · $g \cdot dm^{-1}$):

$$\alpha = \sum_{i} [\alpha_{i}] \ell c_{i}$$

Q.1.9 : Quel lien existe entre le pouvoir rotatoire spécifique de deux énantiomères?

Réponse: Deux énantiomères ont des pouvoirs rotatoires spécifiques **opposés**.

Q.I.10 : Que peut-on dire des propriétés physiques et chimiques de deux énantiomères? de deux diastéréoisomères?

Réponse : Deux **énantiomères** ont la **même réactivité chimique** sauf vis-à-vis d'une molécule chirale. Deux **diastéréoisomères** ont une **réactivité chimique différente**.

À l'exception d'activité optique, deux **énantiomères** ont les **mêmes propriétés physiques** (température de fusion, température de changement d'état, polarité, propriétés spectroscopiques...). Deux **diastéréoisomères** ont des **propriétés physiques différentes**.

Q.I.11: Définir un racémique. Expliquer ce qu'est le dédoublement d'un racémique.

Réponse : Un **racémique** est un mélange de deux énantiomères. *Remarque : dire « mélange racémique » est un pléonasme!*.

Le **dédoublement d'un racémique** est la séparation des énantiomères de ce mélange.

II. Réactivité des espèces organiques

Q.II.1: Définir une espèce chimique *nucléophile*. Donner des exemples.

Réponse : Une espèce **nucléophile** est une espèce chimique **excédentaire en électrons**. Elle a donc tendance à **céder** un doublet d'électron pour créer une liaison covalente. *Exemples* :

Q.II.2: Lister les facteurs pouvant favoriser la nucléophilie.

Réponse : Les facteurs suivant peuvent favoriser la nucléophilie :

- La présence d'une **charge formelle négative** (elle traduit un excédent local d'électron).
- La **disponibilité d'un doublet** non-liant (la délocalisation électronique rend la disponibilité d'un doublet non-liant plus faible).
- La polarisabilité de l'atome portant le doublet non-liant.

Q.II.3: Définir une espèce chimique électrophile. Donner des exemples.

Réponse : Une espèce **électrophile** est une espèce chimique **déficitaire en électrons**. Elle a donc tendance à **capter** un doublet d'électron pour créer une liaison covalente.

Exemples:

Q.II.4: Lister les facteurs pouvant favoriser l'électrophilie.

Réponse : Les facteurs suivant peuvent favoriser l'électrophilie :

- La présence d'une **charge formelle positive** (elle traduit un déficit local d'électron).
- La disponibilité du site électrophile (lié à l'encombrement stérique, ou à la délocalisation de la charge positive et/ou de la lacune électronique.)

Q.II.5: Préciser la différence entre une réaction chimique et un mécanisme réactionnel.

Réponse : La réaction chimique traduit une **transformation**. En revanche, le mécanisme réactionnel est une **suite d'étapes** (parfois, une seule étape) décrivant **microscopiquement** la formation et/ou la rupture d'une ou plusieurs liaisons.

Q.II.6 : Définir le concept de *sélectivité*. Donner la liste des différentes sélectivités pouvant être rencontrées et les définir.

Réponse : Lorsque parmi plusieurs produits possible d'une réaction, celle-ci en favorise un plus que les autres, on dit que cette réaction est **sélective**. On distingue alors :

- la **régiosélectivité** (formation favorable d'un **isomère de constitution** plutôt que d'autres);
- la **stéréosélectivité** (formation favorable d'un **stéréoisomère** plutôt que d'autres);
- la chimiosélectivité (action sur une fonction chimique plutôt que d'autres).

Q.II.7: Définir la stéréospécificité.

Réponse : Une réaction est dite **stéréospécifique** si la configuration (R, S, Z ou encore E) des réactifs induit celle des produits.

Autrement dit si des réactifs stéréoisomères sont transformés exclusivement en produits stéréoisomères.

Q.II.8: Définir les *contrôles thermodynamique* et *cinétique*. Sur quel facteur peut-on jouer pour favoriser l'un ou l'autre?

Réponse : Une réaction est sous **contrôle thermodynamique** si le produit obtenu majoritairement est le **plus stable**. La réaction est **équilibrée**.

Une réaction est sous **contrôle cinétique** si le produit obtenu majoritairement est celui se formant le **plus vite**.

Attention! Le produit formé le plus vite est souvent également le plus stable. Il n'y a pas d'opposition systématique entre les deux.

Q.II.9: Définir l'effet inductif. Donner des exemples.

Réponse : L'**effet inductif** est un effet de polarisation de liaisons chimiques due à la différence d'électronégativité entre les deux atomes de la liaison covalente.

$$\begin{array}{ccc} & & & & & & & & & & & \\ H_{3}C - CH_{2} \longrightarrow & & & & & & & \\ \hline \chi_{C} < \chi_{Cl} & & & & \chi_{C} > \chi_{Mg} \end{array}$$

Q.II.10: Définir l'effet *mésomère*. Donner des exemples.

Réponse : L'**effet mésomère** est un effet de polarisation de liaisons chimiques due à la **délocalisation** de doublets d'électrons de liaisons multiples ou de doublets non-liants.

III. Modification de groupe caractéristique : exemple des halogénoalcanes

Q.III.1: Expliquer les propriétés particulières de la liaison C-X (avec X un halogène).

Réponse : La liaison C–X est **polarisée**. En effet, l'atome de carbone est légèrement **moins électronégatif** que les trois halogènes courants (Cl, Br, I). Par ailleurs, cette liaison est également **polarisable** donc elle est facilement clivable.

Q.III.2: Définir la notion de *nucléofuge*. Donner des exemples. Quels sont les critères qui favorisent la nucléofugacité?

Réponse : Un **nucléofuge** (ou **groupe partant**) est une entité chimique qui se détache d'une molécule en emportant un doublet non liant lors de la rupture d'une liaison covalente.

Plus la liaison à rompre est **polarisable**, plus elle est facile à rompre donc meilleur est le nucléofuge.

$$|\underline{I}| > |\underline{B}| > |\underline{C}|$$

meilleur groupe
partant

Par ailleurs, l'espèce libérée est d'autant plus nucléofuge qu'elle est stable **une fois libérée**.

$$\begin{bmatrix} \bigcirc & \bigcirc & & & |\overline{O}|^{\bigcirc} \\ |\overline{O} - S - Me & & & | \bigcirc - S - Me & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | \\ |\overline{O} - S - Me & & | \\ |\overline{O} -$$

ion mésylate MsO base faible, stabilisée par mésomérie - bon nucléofuge

Q.III.3: Écrire le bilan d'une substitution nucléophile.

Réponse : Lors d'une réaction de *substitution*, une espèce **nucléophile** (Nu⁻ ou Nu, chargée ou neutre) remplace un atome ou un groupe d'atome (X) sur un atome de carbone saturé. Le bilan de la transformation est traduit par les équations suivantes :

- Pour un nucléophile chargé : $R-X+Nu^-=R-Nu+X^-$
- Pour un nucléophile neutre : $\mathbf{R} \mathbf{X} + \mathbf{N}\mathbf{u} = \mathbf{R} \mathbf{N}\mathbf{u}^+ + \mathbf{X}^-$

 $\textbf{Q.III.4}: Sur des exemples judicieusement choisis, donner le mécanisme d'une <math display="inline">S_N \mathbf{1}$ et celui d'une $S_N \mathbf{2}.$

Réponse :

• Mécanisme limite S_N1:

(1)
$$\begin{array}{c} H_3C \\ C_3H_7 \\ C_2H_5 \end{array} \stackrel{\stackrel{\textstyle \stackrel{\frown}{Br}}{}}{\longleftarrow} \begin{array}{c} CH_3 \\ C_3H_7 \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} C_2H_5 \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} + |\overline{\underline{Br}}| \\ \hline \end{array}$$

(2)
$$H = \bigcirc CH_3$$
 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_4 CH_5 CH_5

• Mécanisme limite S_N2:

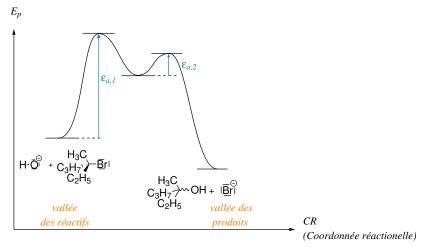
$$H-\overline{\underline{O}} \xrightarrow{\delta^{+}} \underbrace{\frac{\delta^{-}}{\underline{C}}}_{H_{3}C} \longleftrightarrow HO \xrightarrow{CH_{3}} + |\underline{\underline{C}}|$$

PC - Lycée Baimbridge - Les Abymes 4/12 2025

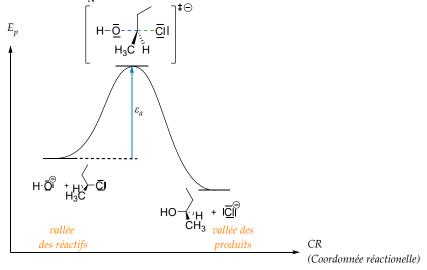
Q.III.5: Tracer les profils réactionnels (en n'oubliant pas le titre des axes!) des deux exemples de la question précédente.

Réponse :

 $\bullet \ \ \text{M\'ecanisme limite } S_N 1:$



• Mécanisme limite S_N2 :



Q.III.6: Donner la loi de vitesse d'une S_N1 et celle d'une S_N2 .

Réponse :

- Mécanisme limite $S_N 1 : v = k [RX]$
- Mécanisme limite $S_N 2$: v = k [RX] [Nu]

Q.III.7: Lister les facteurs favorables à un mécanisme S_N1 . Même question pour la S_N2 .

 $\label{eq:Reporter:equation} \textbf{Réponse:} Si le carbocation est \textbf{stable} (stabilisé par des effets électroniques par exemple) : le mécanisme de <math>S_N 1$ est favorisé. Si le carbocation est peu stable : le mécanisme de $S_N 2$ est favorisé. En particulier, les carbocations primaires donnent favorablement lieu à un mécanisme $S_N 2$ tandis que les carbocations tertiaires donnent favorablement lieu à un mécanisme $S_N 1$.

Q.III.8: Écrire le bilan d'une β -élimination.

Réponse: Une réaction d'élimination est une réaction au cours de laquelle un atome (ou groupe d'atomes) est ôté pour former une liaison multiple.

Q.111.9: Sur un exemple judicieusement choisi, donner le mécanisme d'une β -E2.

Réponse :

Q.III.10: Énoncer la règle de ZAÏTSEV.

Réponse : Les réactions de β -éliminations sont **régiosélectives :** les alcènes **les plus stables** sont formés en plus grande proportion. C'est la règle de ZAÏTSEV.

IV. Synthèse et utilisation d'organomagnésiens mixtes

Q.IV.1: QDéfinir un *organomagnésien mixte*. Donner des exemples.

Réponse : Les **organomagnésiens mixtes**, aussi appelés réactifs de GRIGNARD, sont notés **RMgX** où R est un **groupement hydrocarboné** et X un **halogène** parmi Cl, Br ou I. Ils possèdent une liaison **carbone-métal** et sont, à ce titre, qualifiés de **composés organométalliques**. Leur nomenclature est de type « **halogénure d'alkylmagnésium** ».

Q.IV.2: Écrire l'équation de réaction d'une synthèse d'un organomagnésien mixte à partir d'un halogénoalcane.

Réponse : Les organomagnésiens mixtes sont en général préparés à partir des dérivés halogénés correspondants par insertion du magnésium entre le carbone et l'halogène.

$$\mathbf{R} - \mathbf{X} + \mathbf{M}\mathbf{g}_{(\mathbf{S})} = \mathbf{R} - \mathbf{M}\mathbf{g}\mathbf{X}$$

- R correspond à la chaîne carbonée;
- X correspond à un halogène parmi Cl, Br ou I.

Q.IV.3: Lister les propriétés que doit présenter le solvant choisi pour la synthèse d'un organomagnésien. Donner des exemples.

Réponse : Pour la synthèse d'un organomagnésien, il faut utiliser un solvant **base de Lewis** pour stabiliser le produit, mais aussi **aprotique** et **polaire**.

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ \hline Q \\ \hline \\ \hline \\ H_3C-CH_2-Mg-\underline{Br}I \end{array} \quad \begin{array}{c} \textit{complexe acide-base} \\ \textit{de Lewis} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \textit{éthoxyéthane} \end{array}$$

Q.IV.4: Expliquer en quoi la synthèse d'un organomagnésien est qualifiée d'*umpolung* et pourquoi ceci est intéressant en synthèse organique.

Réponse : Du fait de la polarité de la liaison C-Mg, un organomagnésien mixte est **l'équivalent synthétique d'un carbanion**. Il possède ainsi des propriétés **nucléophiles** et **basiques**, ce qui est rare pour un carbone en chimie organique.

$$R-MgX \iff R = RI$$

Q.IV.5: Donner le bilan, les conditions opératoires et le mécanisme de la réaction d'un organomagnésien mixte sur un dérivé carbonylé (aldéhyde et cétone).

 $\label{eq:Reponse: Les dérivés carbonylés (aldéhydes, cétones) sont des électrophiles qui réagissent avec des organomagnésiens mixtes selon un mécanisme d'addition nucléophile (A_N). La réaction permet de former un alcool tout en allongeant la chaîne carbonée.$

$$\begin{array}{c}
O \\
R_1
\end{array} + R_3 - MgX = \begin{array}{c}
XMgO \\
R_1
\end{array} R_2$$

Le mécanisme est le suivant :

L'étape d'hydrolyse permet de transformer **l'alcoolate** formé lors de l'addition nucléophile en alcool. Elle doit être réalisée **à froid** et en **milieu acide** et non simplement avec de l'eau distillée pour éviter la formation d'hydroxyde de magnésium Mg(OH)_{2(s)} qui compliquerait le traitement du brut réactionnel.

En général une **solution diluée d'acide fort** (acide chlorhydrique HCl, acide sulfurique H_2SO_4 , ...) est utilisée. En cas de risque de dégradation du produit dans ces conditions, il est possible de réaliser l'hydrolyse acide avec une solution de chlorure d'ammonium NH_4Cl .

Q.IV.6: Donner le bilan, les conditions opératoires et le mécanisme de la réaction d'un organomagnésien mixte sur du dioxyde de carbone.

Réponse : Le dioxyde de carbone est un électrophile qui peut réagir avec les organomagnésiens mixtes pour donner un ion carboxylate. Après hydrolyse acide, ce carboxylate peut être transformé en acide carboxylique.

$$O=C=O + R_3-MgX = O = OMgX$$

Le mécanisme est le suivant :

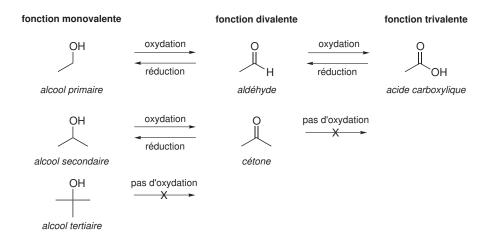
V. Réactions d'oxydo-réduction en chimie organique

Q.V.1: Définir la *classe* d'un alcool. Donner les différentes classes possibles accompagnées d'un exemple dans chaque cas.

Réponse : La *classe* d'un alcool correspond à son degré de substitution. Ces alcools peuvent être nullaires (il s'agit alors du méthanol), primaires, secondaires ou tertiaires.

Q.V.2: Décrire le comportement d'un alcool en milieu oxydant.

Réponse : En milieu oxydant, les alcool peuvent être oxydés en **composé carbonylés** (cétone les alcools secondaires, aldéhydes pour les primaires et méthanal pour le méthanol). *Remarque : les alcools tertiaire ne peuvent être oxydés!*



 $\label{eq:Q.V.3:} \textbf{Q.v. d} : \text{ Que donne la réduction d'un dérivé carbonylé en présence de tétrahydruroborate de sodium (NaBH_4)? Donner le mécanisme simplifié de cette réaction.}$

 $\textbf{Réponse}: \ \ \text{Le tétrahydruroborate de sodium (NaBH_4) réduit les dérivés carbonylés en alcool.}$

Mécanisme simplifié (NaBH4 modélisé par l'ion hydrure $\ensuremath{\mathrm{H}}^-)$:

VI. Activation de groupes caractéristiques

Q.VI.1: Montrer que les alcools et les phénols sont à la fois des acides de BRØNSTED et des nucléophiles.

Réponse :

Q.VI.2: Montrer que les phénols sont plus acides que les alcools.

Réponse : Une entité est d'autant plus acide que sa base conjuguée est stable. La base conjuguée du phénol, l'ion phénolate, est stabilisée par mésomérie. Cela n'est *a priori* pas le cas de la base conjuguée de la base conjuguée d'un alcool.

phénol phénolate

$$pK_a = 10$$
 $pK_a = 10$
 $phénolate$
 $phénolate$
 $phénolate$
 $phénolate$
 $phénolate$
 $phénolate$
 $phénolate$
 $phénolate$
 $phénolate$

Q.VI.3: Expliquer deux méthodes pour activer la nucléophilie d'un alcool ou d'un phénol.

Réponse : Pour activer la nucléophilie d'un alcool ou d'un phénol, il faut le transformer en alcoolate.

• **Méthode nº 1 :** par déprotonation, en utilisant une base de p $K_a > 20$ pour l'alcool et > 10 pour le phénol.

Exemples:

$$CH_3OH + H^- = CH_3O^- + H_{2(g)}$$

$$PhOH + HO^- = PhO^- + H_2O$$

• Méthode nº 2: par réduction à l'aide d'un métal alcalin.

Exemples:

$$CH_3OH + Na_{(s)} = CH_3O^- + Na^+ + \frac{1}{2}H_{2(g)}$$

Q.VI.4: Donner le bilan, les conditions opératoires et le mécanisme d'une synthèse de WILLIAMSON sur un exemple judicieusement choisi.

Réponse : La **synthèse de Williamson** est la **substitution nucléophile** d'un **alcoolate** ou d'un **phénolate** $R^{1-}O^{-}$ sur un **dérivé halogéné** ou un dérivé possédant un **groupe partant** $R^{2-}X$. Elle conduit à la formation d'un **étheroxyde** $R^{1-}O-R^2$.

$$R^{1}-O^{-}+R^{2}-X=R^{1}-O-R^{2}+X^{-}$$

Le réaction suit souvent un mécanisme de $S_N 2$:

Q.VI.5: Montrer que les alcools présentent des propriétés électrophiles. Proposer deux méthodes pour activer l'électrophilie d'un alcool.

Réponse : Le **carbone fonctionnel** d'un alcool est **électrophile** (χ_C = 2,55 contre χ_O = 3,44) comme celui des dérivés halogénés. Néanmoins, contrairement aux halogénures, l'**hydroxyde** est un **mauvais nucléofuge**.

L'activation est possible de deux manières :

- Activation *in situ* : en protonant l'alcool (H₂O est un meilleur nucléofuge que HO⁻).
- Activation *ex situ*: en formant un ester sulfonique.

Le tosylate et le mésylate sont d'excellents nucléfuges car stabilisés par mésomérie :

 ${f Q.VI.6}$: Donner le bilan, les conditions opératoires et le mécanisme de la transformation d'un alcool en halogénoalcane.

Réponse : L'action d'une **solution concentrée d'acide halogénhydrique** (HCl, HBr, HI) permet de transformer un **alcool** R-OH en **dérivé halogéné** R-X correspondant par **activation électrophile** suivie d'une **substitution nucléophile**.

$$R-OH + HX = R-X + H_2C$$

Le mécanisme dépend de la classe de l'alcool:

• Alcool primaire: S_N2.

• Alcool tertiaire: S_N1.

Q.VI.7: Donner le bilan, les conditions opératoires et le mécanisme de la déshydratation d'un alcool.

Réponse : La déshydratation intramoléculaire est la formation d'un alcène et d'une molécule d'eau par β -élimination à partir d'un alcool, à chaud, en présence d'acide fort (H_2SO_4 ou H_3PO_4) comme catalyseur.

$$R^{1} \xrightarrow{H} OH = R^{2} \xrightarrow{R^{3}} + H_{2}C$$

La réaction suit un mécanisme de type β -E1 en deux étapes :

VII. Protection de groupes caractéristiques et stratégie de synthèse

Q.VII.1: Donner le bilan, les conditions opératoires et le mécanisme de la synthèse d'un acétal à partir d'un diol et d'un composé carbonylé.

Réponse : L'acétalisation est la réaction de formation d'un acétal par réaction d'un dérivé carbonylé et de deux molécules d'alcool. Elle nécessite la présence d'un acide fort qui joue le rôle de catalyseur.

 $L'ac\'etalisation\ est\ \'equilibr\'ee,\ sous\ contr\^ole\ thermodynamique.$

Q.VII.2: Décrire le caractère thermique de la transformation d'un diol en un acétal. Comment optimiser cette transformation? Donner deux exemples.

Réponse : La transformation d'un diol en acétal est athermique $(\Delta_r H^\circ \approx 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$. La température n'a donc aucune influence sur l'équilibre.

Pour optimiser la réaction, il est possible :

- d'ajouter un réactif en large excès (souvent le moins onéreux);
- d'ôter un produit du mélange réactionnel (souvent l'eau, à l'aide de l'appareil de DEAN-STARK).

PC - Lycée Baimbridge - Les Abymes 10/12 2024 / 2025

Q.VII.3: Donner le bilan, les conditions opératoires et le mécanisme de la déprotection d'un acétal.

Réponse :

La **déprotection** des dérivés carbonylés par **hydrolyse d'acétal cyclique** est **catalysée par un acide fort** et effectuée en présence d'un **large excès d'eau** pour **déplacer l'équilibre**.

Le mécanisme est exactement l'inverse de celui de l'acétalisation :

VIII. Techniques spectroscopiques de caractérisation

 ${f Q.VIII.1}:$ Relier l'énergie $\Delta {\cal E}$ d'un photon et la longueur d'onde du rayonnement émis ou absorbé. Nommer et donner l'unité des grandeurs introduites.

Réponse : La relation de Planck-Enstein relie l'énergie $\Delta \mathcal{E}$ (en J) d'un photon à la longueur d'onde λ (en nm) du rayonnement émis ou absorbé.

$$\Delta \mathcal{E} = h v \frac{hc}{\lambda}$$

avec:

- v la fréquence du rayonnement émis ou absorbé (en Hz);
- h la constante de Planck (en J·s);
- c la célérité de la lumière (en m·s⁻¹).

 ${f Q.VIII.2}$: Relier la fréquence $v_{
m IR}$ d'un rayonnement infrarouge (IR) absorbé, la constante de raideur k du ressort que modélise une liaison covalente et μ la masse réduite. Définir proprement chaque grandeur introduite en précisant l'unité.

Réponse : Il s'agit de la loi de HOOKE :

avec:

 $v_{
m IR} = rac{1}{2\pi} \sqrt{rac{k}{\mu}}$

- $v_{\rm IR}$ la fréquence du rayonnement en s^{-1} ;
- k la constante de raideur du ressort en kg·s⁻²;
- μ la masse réduite où $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ en kg.

Les spectres IR sont généralement tracés en fonction du nombre d'onde σ , exprimé en cm⁻¹. Ainsi, la loi de HOOKE peut également s'écrire comme :

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

où c est la vitesse de la lumière, alors exprimée en cm·s⁻¹.

Q.VIII.3: Indiquer les nombres d'onde caractéristiques de l'élongation des liaisons C-H, O-H et C=O.

Réponse :

bande d'élongation	allure	ordre de grandeur de σ / cm $^{-1}$
С-Н	fine	3000
O-H (alcool)	large	3400
C=O	fine et intense	1725
C=C	fine et peu intense	1660

Q.VIII.4: Définir deux *protons équivalents*. Donner des exemples.

Réponse : Deux protons sont **chimiquement équivalents** (ou **isochrones**), s'ils sont **échangeables par une opération de symétrie** ou une **rotation autour d'un axe** laissant la molécule inchangée. Ils ont alors le **même déplacement chimique**.

Q.VIII.5: Définir une constante de couplage.

Réponse : La **constante de couplage** J entre deux protons correspond à l'écart, exprimé **en hertz**, entre les deux pics. Elle est indépendante de la valeur du champ B_0 .

Q.VIII.6: À l'aide d'un schéma et d'une phrase (ou plusieurs!), expliquer la règle du (n+1)-uplet.

Réponse :

Le signal d'un groupe de protons équivalents H_A couplé avec p protons équivalents H_X apparaît sous la forme d'un (p+1)-uplet dont les intensités relatives des pics sont données par le triangle de Pascal.

1 1 1 1 2 1 1 3 3 1 1 4 6 4

