

Faculté des Sciences Exactes et Informatique

Master 1 Chimie Organique

Module : Chimie Organique Approfondie 2

3^{ème} série d'exercices

EXERCICE 01

1) L'action du chlorure sur le n-pentane en présence de la chaleur conduit à un mélange de dérivés monochlorés isomères A, B, et C. Expliquer brièvement le mécanisme de cette réaction.

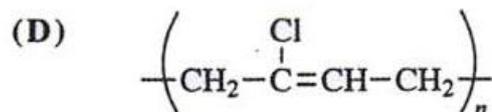
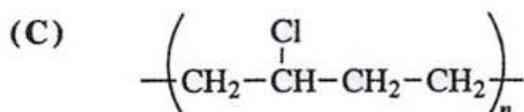
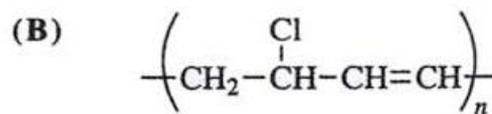
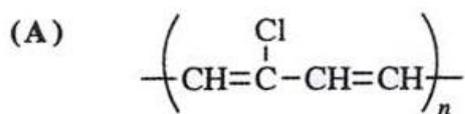
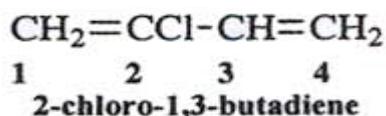
2) L'un des isomères A peut exister sous deux formes inverses optiques, tandis que les deux autres sont indédoublables. En milieu basique, B conduit à un alcool secondaire (I). On déduire les formules développées de A, B, C, et (I).

3) On fait réagir de nouveau, le chlore à température élevée sur A, on obtient après distillation fractionnée du mélange réactionnel, cinq dérivés dichlorés, seuls quatre d'entre eux D, E, F, G peuvent être dédoublés en inverses optiques. D et F renferment chacun deux carbones asymétriques, l'isomère D présente un plan de symétrie, étudier les différents stéréoisomères de D l'action du Zinc sur E conduit à un produit cyclique H.

En déduire les formules développées de D, E, F, G, et H.

EXERCICE 02

1- Quel est le produit obtenu par polymérisation radicalaire du 2-chloro-1,3-butadiene parmi les produits suivants :



2- Parmi les produits obtenus lors de la chloration du méthane, on trouve des traces de l'éthane. Comment peut-il se former ?

3- Si votre objectif est de synthétiser CCl_4 et d'obtenir un rendement maximum, vous pouvez réaliser la réaction en ajoutant un grand excès de chlore. Expliquer ?

4- a- quels sont les dérivés monobromés du 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ et 2) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$

b- quel sera le produit majoritaire dans chaque cas ? l'ordre de réactivité des H, lors de la bromation est : $3^\circ(1600) > 2^\circ(82) > 1^\circ(1)$

5- Calculez les pourcentages relatifs d'isomères qui se formeront lors de la monochloration du $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ à température ambiante. Les réactivités relatives des H 1° et 2° sont respectivement 3,8 et 1,0.

EXERCICE 03

Etudiez la chloration du (S)-2-chloropropane sur le carbone C4.

- Ecrivez les structures stéréochimiques des produits obtenus et attribuez-leur la bonne désignation (R-S).
- Quelle est la relation stéréochimique entre ces produits ?
- Les deux produits sont-ils chiraux.
- Sont-ils tous deux optiquement actifs ?
- Peut-on séparer les deux produits par les méthodes traditionnelles ?
- Quelles autres dichloropentanes obtiendrait-on par chloration du (S)-2-chloropentane ?
- Lequel serait optiquement actif ?

EXERCICE 04

Supposons que vous effectuez la bromation du butane en utilisant suffisamment de brome pour causer la dibromation. Lorsque la réaction est terminée. Vous isolez tous les isomères dibromés par chromatographie en phase gazeuse ou par distillation fractionnée.

- Combien de fractions obtenez-vous ?
- Quel(s) composé(s) chacune des fractions contient-elle ?
- Laquelle, s'il y a lieu, présente une activité optique ?
- Dans la nature, les isotopes ^{79}Br et ^{81}Br existent en abondance presque égale ; donc, quels pics (masse/charge) prédomineraient dans le spectre de masse de ces isomères dibromés ?

EXERCICE 05

La chloration du 2-méthylbutane produit le 1-chloro-2-méthylbutane, le 2-chloro-2-méthylbutane, le 2-chloro-3-méthylbutane et le 1-chloro-3-méthylbutane.

- En supposant que ces composés aient été séparés par distillation fractionnée après la fin de la réaction, dites si l'une ou l'autre des fractions est optiquement active.
- Pourrait-on séparer des énantiomères de certaines de ces fractions ?
- Quelle serait la différence entre les spectres ^1H RMN de ces composés à la position de la liaison du chlore ? Pourrait-on identifier chacune des fractions de la distillation à l'aide de la spectroscopie ^1H RMN ?

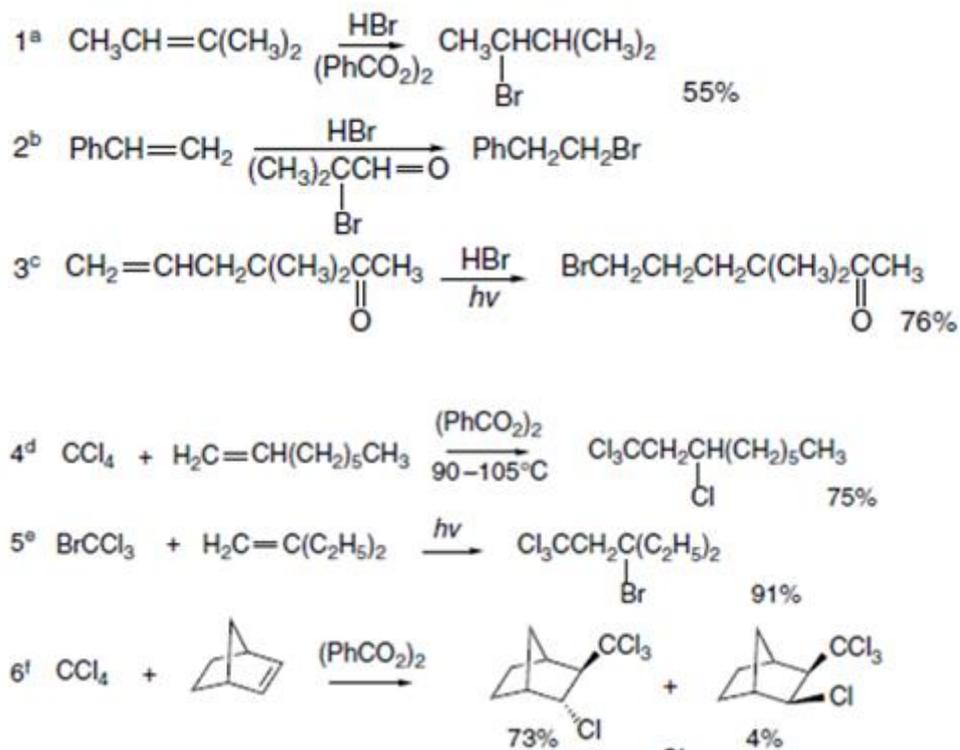
EXERCICE 06

La chloration du (R)-2-chlorobutane génère un mélange d'isomères dont la formule est $C_4H_8Cl_2$.

- Combien d'isomères différents sont alors produits ? Ecrivez-en la structure.
- Si le mélange des isomères de $C_4H_8Cl_2$ était soumis à une distillation fractionnée, combien de fractions vous attendiez-vous à trouver ?
- Laquelle de ces fractions serait optiquement active ?

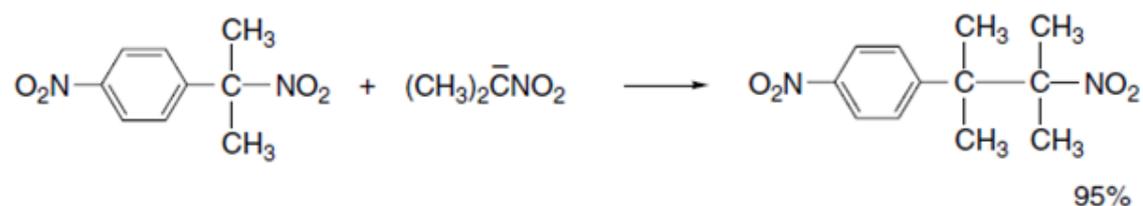
EXERCICE 07

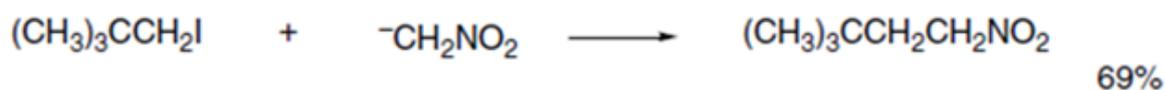
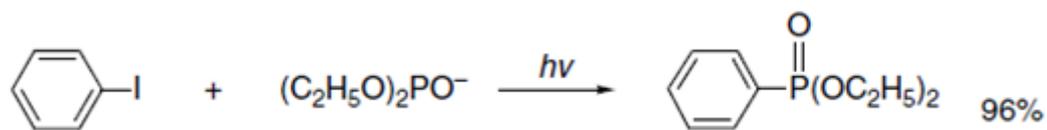
Donner le mécanisme des réactions suivantes :



EXERCICE 08

Donner le mécanisme des réactions suivantes :





EXERCICE 09

Prédire la structure des produits des réactions suivantes :

