

DEUG scientifiques • Classes préparatoires

Exercices corrigés de CHIMIE ORGANIQUE

de l'Application au Concept

Jean-Pierre BAYLE

ellipses

SOMMAIRE

Le tableau périodique réduit.
Les abréviations.

I- STRUCTURE, RÉSONANCE, EFFETS ÉLECTRONIQUES

Exercice I.1:	Electronégativité des groupements.*	1
Exercice I.2:	Forme de Lewis et forme réelle.*	2
Exercice I.3:	Formes mésomères et longueurs de liaison.*	4
Exercice I.4:	Contribution des formes mésomères à la forme réelle.*	4
Exercice I.5:	Formes mésomères et énergie de résonance.*	6
Exercice I.6:	Stabilité des butènes.*	7
Exercice I.7:	Stabilité et réactivité des polyènes conjugués.***	8
Exercice I.8:	Couleur, conjugaison et substituants.*	10
Exercice I.9:	Energie de résonance et règle de Hückel.*	11
Exercice I.10:	Formes de Lewis de dérivés du phosphore.*	12
Exercice I.11:	Forme de Lewis de dérivés du soufre.*	13
Exercice I.12:	Forme de Lewis de dérivés de l'azote.**	14
Exercice I.13:	Hybridation de l'atome de phosphore.**	15
Exercice I.14:	Des liaisons doubles avec quel type d'orbitale? **	16
Exercice I.15:	Angle de liaison et hybridation.***	17
Exercice I.16:	Energie de liaison et équilibre céto-énolique.**	20
Exercice I.17:	Tension de cycle et équilibre d'isomérisation.***	21
Exercice I.18:	Equilibre d'hydrolyse et déplacement d'équilibre.**	22

II- ACIDE ET BASE DE BRÖNSTED ET DE LEWIS

Exercice II.1:	Acidité et tableau périodique.**	24
Exercice II.2:	Acidité des liaisons C-H dans les hydrocarbures cycliques.*	24
Exercice II.3:	Basicité et hybridation de l'atome d'azote.*	25
Exercice II.4:	Acidité et conjugaison de l'atome d'azote.*	26
Exercice II.5:	Conjugaison et basicité des atomes d'azote.*	27
Exercice II.6:	Acidité et structure moléculaire.*	28
Exercice II.7:	Classement de couples acido-basiques.*	29
Exercice II.8:	Structure moléculaire et pK _a .*	30
Exercice II.9:	Formes tautomères et acidité.*	30
Exercice II.10:	Formes tautomères de la dimédone.*	32
Exercice II.11:	pK _a des acides carboxyliques et isomérie.*	32
Exercice II.12:	De la "goutte" à l'excitation. Acidité d'alcaloïdes.**	33
Exercice II.13:	Base forte, acide fort et catalyse.*	34
Exercice II.14:	Renforcement de l'acidité et réactivité.*	35
Exercice II.15:	Acidité de la Vitamine C et dosage.**	36
Exercice II.16:	Acidité des dérivés de l'acide barbiturique.*	38
Exercice II.17:	Acidité des acides aminés.*	39
Exercice II.18:	pK _a des diacides carboxyliques.**	40
Exercice II.19:	Dérivés de la morpholine et tampon sanguin.**	41
Exercice II.20:	Acido-basicité de Lewis.*	43
Exercice II.21:	Forme de Lewis et caractère nucléophile.*	44
Exercice II.22:	Stabilité des radicaux, des carbocations et des carbanions.**	44
Exercice II.23:	pK _a et carbanions.*	45
Exercice II.24:	Relation entre la nucléophilie et la basicité.**	46
Exercice II.25:	Obtention des différents intermédiaires réactionnels.**	47
Exercice II.26:	Réactivité des carbocations et des carbanions.*	48
Exercice II.27:	Propriétés acides de Brønsted et de Lewis.**	49
Exercice II.28:	Changement de couleur et propriété acide-base.**	50
Exercice II.29:	Acido-basicité du groupe carbonyle.*	51

III- RÉACTIONS REDOX

Exercice III.1:	Nombre d'oxydation en chimie organique.*	52
Exercice III.2:	Demi-couples redox en chimie organique.*	53
Exercice III.3:	Oxydation des aldéhydes par le réactif de Tollens.***	53
Exercice III.4:	Réduction des dérivés aromatiques nitrés.**	55
Exercice III.5:	Oxydation par les dérivés du chrome.**	56
Exercice III.6:	Variation du nombre d'oxydation au cours d'une réaction.**	58
Exercice III.7:	Oxydation par l'eau oxygénée.**	59
Exercice III.8:	Oxydation des phénols.**	59
Exercice III.9:	Les indicateurs redox.***	61
Exercice III.10:	Dosage redox d'un herbicide.*	62

IV- CINÉTIQUE

Exercice IV.1:	Deux réactions élémentaires successives.**	64
Exercice IV.2:	Equilibre rapide suivi d'une réaction lente.*	65
Exercice IV.3:	Cinétique d'une réaction de substitution électrophile.**	67
Exercice IV.4:	Mécanisme d'une réaction d'élimination.*	69
Exercice IV.5:	Etude cinétique d'une élimination.*	70
Exercice IV.6:	Mécanisme de la réaction de saponification.*	71
Exercice IV.7:	Mécanisme d'halogénéation en α du $C=O$.**	72
Exercice IV.8:	Datation au carbone 14.*	75
Exercice IV.9:	Energie d'activation des initiateurs radicalaires.**	76
Exercice IV.10:	Utilisation d'un initiateur radicalaire.***	78
Exercice IV.11:	Compétition entre cyclisation et polymérisation.**	81
Exercice IV.12:	Cinétique enzymatique.***	82
Exercice IV.13:	Mécanisme de l'hydrolyse des <i>N</i> -haloamines.**	85
Exercice IV.14:	Mécanisme d'une réaction d'oxydation radicalaire.**	86
Exercice IV.15:	Effet isotopique, détermination d'un mécanisme.**	87
Exercice IV.16:	Cinétique d'une dimérisation.**	88
Exercice IV.17:	Ouverture d'un époxyde, réactions compétitives.**	89
Exercice IV.18:	Mutarotation du glucose.***	91

V- RÉACTIVITÉ DES FONCTIONS

V-a. Les hydrocarbures.

Exercice V.1:	Oxydation radicalaire des alcanes.**	94
Exercice V.2:	Chloration radicalaire d'un alcane halogéné.*	95
Exercice V.3:	Réactivité des hydrogènes lors d'une halogénéation radicalaire.**	95
Exercice V.4:	Bromation radicalaire en α du cycle aromatique.*	97

V-b. Les halogénures.

Exercice V.5:	Synthèses et réactions du 2-chlorobutane.*	98
Exercice V.6:	Influence de la structure sur la réactivité.*	100
Exercice V.7:	Influence de la géométrie sur la réactivité.**	100
Exercice V.8:	Modification de la force du nucléophile.*	101
Exercice V.9:	Substitution et intermédiaire réactionnel.*	101
Exercice V.10:	Etude d'un mécanisme d'élimination.*	102
Exercice V.11:	Réaction et formation d'un époxyde chiral.**	102
Exercice V.12:	Inversion et rétention de configuration.**	103
Exercice V.13:	Influence de la géométrie sur l'orientation d'une réaction.*	104
Exercice V.14:	Addition nucléophile contre substitution nucléophile.*	105
Exercice V.15:	Régiosélectivité de l'élimination E_2 .**	105
Exercice V.16:	Propriétés basiques et nucléophiles.*	106
Exercice V.17:	Réactivité des halogénures d'alkyle.*	106
Exercice V.18:	Élimination et orientation.*	107
Exercice V.19:	Influence de la structure sur les réactions d'élimination.*	107

V-c. Les éthyléniques.

Exercice V.20:	Synthèses et réactions du but-2-ène.*	108
----------------	---------------------------------------	-----

Exercice V.21:	Ecart à la règle de Markovnikov.*	109
Exercice V.22:	Addition de dibrome sur une double liaison.*	109
Exercice V.23:	Cinétique d'addition de dibrome sur une double liaison.*	110
Exercice V.24:	Stéréosélectivité d'une addition-élimination.**	110
Exercice V.25:	Mécanisme d'une réaction d'élimination.*	110
Exercice V.26:	Structure de l'indène.*	112
Exercice V.27:	Obtention et réaction d'un dièneophile.**	112
Exercice V.28:	Réaction de Diels-Alder.**	113
V-d. Les organométalliques.		
Exercice V.29:	Synthèse et réactions du bromure d'éthylmagnésium.*	114
Exercice V.30:	Réactivité des organomagnésiens.*	115
Exercice V.31:	Insertion d'un groupe méthylène à l'aide d'un magnésien.**	116
Exercice V.32:	Polarité de la liaison carbone-métal.*	116
Exercice V.33:	Réactivité des organolithiens.*	117
V-e. Les aromatiques.		
Exercice V.34:	Synthèse et réactions du benzène.*	117
Exercice V.35:	Bromation et iodation du cycle aromatique.*	118
Exercice V.36:	Synthèse du benzène perdeutééré.*	119
Exercice V.37:	Réactivité du naphthalène.*	119
Exercice V.38:	Réaction de Reimer-Tiemann.**	120
Exercice V.39:	Décomposition des sels de diazonium.*	121
Exercice V.40:	Influence de la substitution sur la déshydratation.*	121
Exercice V.41:	Synthèse de l'acide 2-nitrotéréphtalique.*	121
Exercice V.42:	Rôle des substituants sur les réactions de Friedel et Crafts.*	122
Exercice V.43:	Réactivité des sels de diazonium.**	123
Exercice V.44:	Transformation des nitrobenzènes en phénols.**	124
V-f. Les carbonyles.		
Exercice V.45:	Synthèses et réactions de la butan-2-one.*	125
Exercice V.46:	Test des aldéhydes.**	126
Exercice V.47:	Mécanisme de la réaction de Cannizzaro.*	127
Exercice V.48:	Réduction des cétones.**	127
Exercice V.49:	Réactivité des hydrures d'aluminium.*	128
Exercice V.50:	Orientation de la réduction par les hydrures d'aluminium.*	128
Exercice V.51:	Formation d'acétal.*	129
Exercice V.52:	Réactivité du phénylglyoxal.**	129
Exercice V.53:	L'ion cyanure et les carbonyles.***	131
Exercice V.54:	Utilisation d'un ylure stable.**	132
Exercice V.55:	Obtention d'un aldéhyde aromatique.**	133
Exercice V.56:	Synthèse de cétones.**	134
Exercice V.57:	Utilisation des benzoquinones comme oxydant.**	135
Exercice V.58:	Protection des aldéhydes et des cétones.**	136
Exercice V.59:	Synthèse de la dimédone.*	137
Exercice V.60:	Obtention de β -cétoesters.**	138
Exercice V.61:	Oxydation radicalaire des alcools benzyliques.**	138
Exercice V.62:	Réactivité des atomes d'hydrogène en α d'un $C=O$.*	139
V-g. Les alcools.		
Exercice V.63:	Synthèses et réactions du butan-2-ol racémique.*	140
Exercice V.64:	Oxydation des alcools par l'acide chromique.***	141
Exercice V.65:	Formation des éthers d'énol.**	142
Exercice V.66:	Orientation d'une réaction avec le chlorure de thionyle.*	143
Exercice V.67:	Augmentation de la réactivité des alcools.*	143
V-h. Les époxydes.		
Exercice V.68:	Synthèses et réactions du 1,2-époxypropane.*	144
Exercice V.69:	Réactivité des époxydes.*	144
Exercice V.70:	Bromation des époxydes.*	145
Exercice V.71:	Création de cycle, extension de cycle.**	146
Exercice V.72:	Réaction de Darzens.*	146
Exercice V.73:	Obtention d'aziridines.**	147
V-i. Les acides et dérivés.		
Exercice V.74:	Synthèses et réactions de l'acide benzoïque.*	147

Exercice V.75:	Résolution d'une amine.*	148
Exercice V.76:	Passage d'un dérivé d'acide à un autre.*	149
Exercice V.77:	Réaction de transestérification.*	150
Exercice V.78:	Utilisation du DCC dans les réactions de déshydratation.**	150
Exercice V.79:	Obtention de β -cétoacide.**	151
Exercice V.80:	Formation d'acide conjugué.**	152
Exercice V.81:	Obtention de dérivés cycliques.*	153
Exercice V.82:	Esters de l'acide acétique.*	153
Exercice V.83:	Utilisation d'un acide de Lewis.*	154
Exercice V.84:	Assistance électrophile.**	155
V-j. Les amines et dérivés.		
Exercice V.85:	Synthèses et réactions de la benzylamine.*	156
Exercice V.86:	Utilisation de la réaction de Gabriel.**	157
Exercice V.87:	Monométhylation des anilines.*	158
Exercice V.88:	Synthèse d'un acide aminé.*	159
Exercice V.89:	Test caractéristique de la fonction nitrile.**	159
Exercice V.90:	Protection des fonctions.**	160
V-k. Les polymères.		
Exercice V.91:	Différents types de polymérisation.*	162
Exercice V.92:	Les résines époxy.**	163
Exercice V.93:	Les super-glues.*	166
Exercice V.94:	Les polyimides et les polyamides.***	166
Exercice V.95:	Les isocyanates et les polyuréthanes.***	169
Exercice V.96:	Les polycarbonates.*	172
Exercice V.97:	Les copolymères.**	172
Exercice V.98:	Les polyesters, le PET et les résines alkydes.***	173
Exercice V.99:	Synthèse de quelques polymères et copolymères.**	175

VI- MÉTHODES SPECTROSCOPIQUES

Exercice VI.1:	Nombre d'insaturation.*	177
Exercice VI.2:	Equivalence chimique.*	178
Exercice VI.3:	Les solvants deutérés.*	178
Exercice VI.4:	Déplacement chimique et effet inductif.**	180
Exercice VI.5:	Déplacement chimique et circulation des électrons π .*	182
Exercice VI.6:	Table de déplacement chimique.*	186
Exercice VI.7:	Multiplicité des signaux et information chimique.*	187
Exercice VI.8:	Couplage 2J et géométrie moléculaire.*	188
Exercice VI.9:	Courbe de Karplus, couplage 3J et géométrie moléculaire.**	190
Exercice VI.10:	Couplage 3J dans les systèmes conjugués.***	192
Exercice VI.11:	Couplage 4J dans les systèmes bloqués.**	195
Exercice VI.12:	Déplacement chimique et hydrogène échangeable.**	198
Exercice VI.13:	Analyse des figures de couplage dans quelques molécules.**	200
Exercice VI.14:	Influence de la structure sur l'équilibre céto-énolique.***	203
Exercice VI.15:	Influence du solvant sur l'équilibre céto-énolique.***	206
Exercice VI.16:	Etude cinétique de la réaction d'estérification.**	208
Exercice VI.17:	Orientation d'une réaction chimique.*	210
Exercice VI.18:	Analyse de spectres.**	212
Exercice VI.19:	Influence de différents paramètres sur la vibration C=O .**	217

VII- PROBLÈMES PAR THÈME

Exercice VII.1:	Synthèse d'acides α,β -éthyléniques.**	222
Exercice VII.2:	Synthèse de phéromones.*	225
Exercice VII.3:	Synthèse d'hormones sexuelles.***	227
Exercice VII.4:	Les muscs et les huiles essentielles.***	230
Exercice VII.5:	Synthèse de l'acide ricinoléique.**	242
Exercice VII.6:	Détermination de la formule développée d'un ester.*	244
Exercice VII.7:	Détermination de la formule d'un alcène.**	245

Exercice VII.8:	Détermination de la formule développée d'un composé inconnu.**	247
Exercice VII.9:	Synthèse d' α -énone.**	249
Exercice VII.10:	Hallucinogènes et narcotiques.***	250
Exercice VII.11:	Synthèse de la nicotine et de l'acide nicotinique.***	258
Exercice VII.12:	Synthèse d'agents de saveur.*	262
Exercice VII.13:	Synthèse d'acides 2-arylpropioniques.***	264
Exercice VII.14:	Synthèse de la méthadone.*	273
Exercice VII.15:	Synthèse et utilisation du <i>p</i> -nitrophénylacétylène.*	275
Exercice VII.16:	Estérification d'un diacide.*	276
Exercice VII.17:	Synthèse de l'anéthole.*	278
Exercice VII.18:	De l'acide tropique à l'atropine.***	281
Exercice VII.19:	Synthèse d'antibiotiques.***	284
Exercice VII.20:	Synthèse de l'adrénaline.*	292
Exercice VII.21:	Synthèse d'anesthésiques locaux.**	293
Exercice VII.22:	Synthèse et réactions de l'acide lévulinique.**	297
Exercice VII.23:	Synthèse de molécules à goût pimenté.***	300
Exercice VII.24:	Synthèse de molécules à goût sucré.***	307
Exercice VII.25:	Synthèse d'un dérivé de la vitamine A.****	312
Exercice VII.26:	Synthèse d'insecticides.****	317
Exercice VII.27:	Synthèse d'agents de contraste.**	323
Exercice VII.28:	Synthèse de la métoclopramide.**	327
Exercice VII.29:	Synthèse du sildénafil.**	330
Exercice VII.30:	Synthèse de la papavérine.**	334
Exercice VII.31:	Synthèse de la thyroxine.**	337
Exercice VII.32:	Synthèse de la mélatonine.**	340
Exercice VII.33:	Synthèse d'antihypertenseurs.**	343
Exercice VII.34:	Les médicaments du système nerveux central.***	348
Exercice VII.35:	Synthèse de composés cycliques.**	355
Exercice VII.36:	Synthèse de composés antiviraux.***	358
Exercice VII.37:	Les colorants naturels et synthétiques.***	362
Exercice VII.38:	Synthèse d'antidiarrhéiques.**	372
Exercice VII.39:	Synthèse d'antihistaminiques.***	375
Exercice VII.40:	Synthèse d'antimigraineux.***	381

VIII- TABLES ET GLOSSAIRES

Table de constante d'acidité.	386
Table de déplacement chimique ^1H .	387
Table de déplacement chimique ^1H de quelques molécules.	388
Table de constante de couplage H-H.	389
Table de vibration d'élongation IR .	390
Le glossaire des structures.	392
Le glossaire des définitions.	395

indice de difficulté. * : facile, ** : moyen, *** : difficile, **** : très difficile.