

N.B. Un solutionnaire en ligne est disponible (corrigé d'exercices choisis)

Adresse URL :

<http://www.dunod.com/pages/ouvrages/ficheouvrage.asp?id=9782100505470>

Voir dans : «Compléments en ligne : documents téléchargeables»)

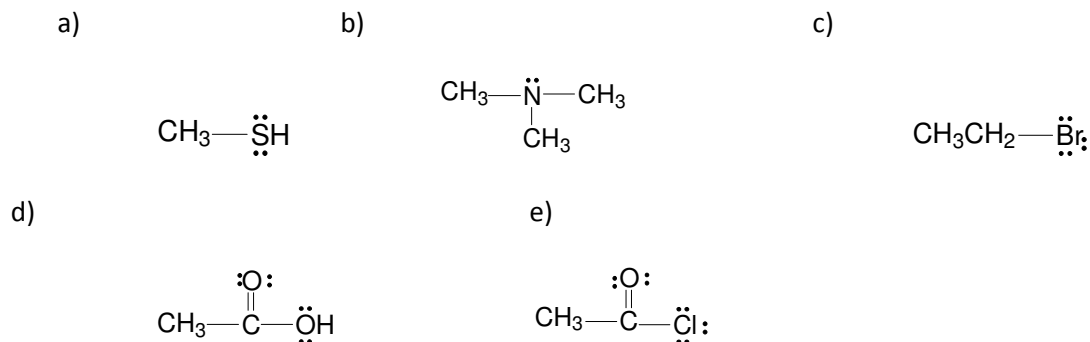
## Complément au corrigé sur le site de Dunod

### Chapitre 1

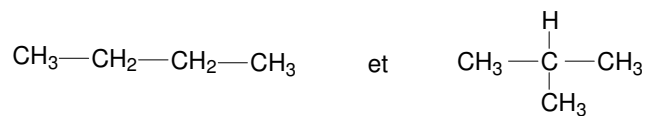
1.31

Élément	# atomique	configuration électronique
a) Li	3	$1s^2 2s^1$
b) Na	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
c) Al	13	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
d) S	16	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

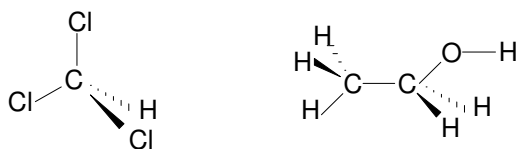
1.35



1.37

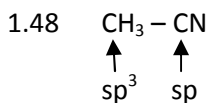


1.39



1.43 Liaison ionique entre  $[\text{Na}^+]$  et  $[\text{CH}_3\text{O}^-]$ .

Liaisons covalentes entre les atomes de l'ion  $\text{CH}_3\text{O}^-$



1.50 Tous les atomes de carbone sont hybridés  $\text{sp}^2$  et forment des angles de  $120^\circ$ . La molécule de benzène est donc plane.

1.53 Acides de Lewis :  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{HF}$

Bases de Lewis :  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$

1.57 Pour réagir complètement avec  $\text{NaOH}$ , un acide doit avoir un  $\text{pK}_a$  plus bas que celui de  $\text{H}_2\text{O}$ . C'est le cas de tous les composés sauf l'acétone.

1.58 Plus fort est l'acide ( $\text{pK}_a$  faible) plus faible est la base conjuguée.  $\text{NH}_4^+$  est un acide plus fort que  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ , donc  $\text{NH}_3$  est une base plus faible que  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ .

1.59 C'est impossible de trouver une représentation.

1.61  $\text{sp}^3$

1.63 Pour former une liaison triple, les atomes de carbones sont hybridés  $\text{sp}$ . Les atomes liés à ces carbones forment une géométrie linéaire. Il est impossible de former un cycle à 5 atomes de carbones, lorsque 4 atomes de carbones sont linéaires.

## Chapitre 2

2.7 b) Toutefois la molécule se nomme 3-éthyl-2-méthylpentane selon la nomenclature officielle.

2.34 Pour résoudre ce problème, travaillez de manière systématique.

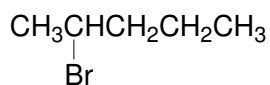
1. Chaîne linéaire
2. Chaîne avec ramification la plus simple possible.
3. Augmenter graduellement le nombre et la complexité des ramifications.
4. Exploiter toutes les possibilités.

- a) 4 isomères
- b) 17 isomères
- c) 3 isomères
- d) 4 isomères
- e) 3 isomères
- f) 4 isomères

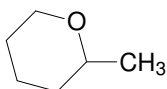
2.41 a)  $C_8H_{16}$       b)  $C_{10}H_{16}$       c)  $C_{13}H_{16}O$

2.42 a)  $C_8H_{16}$       b)  $C_{10}H_{16}$       c)  $C_{13}H_{16}O$

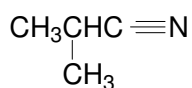
2.45 a) Plusieurs possibilités dont celle-ci



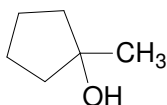
b) Plusieurs possibilités dont celle-ci



c) Une seule autre structure possible

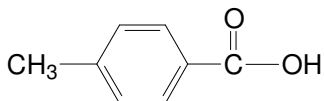


d) Plusieurs possibilités dont celle-ci



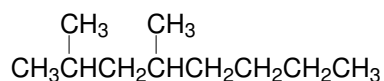
e) Aucune autre structure pour un aldéhyde

f) Plusieurs possibilités dont celle-ci

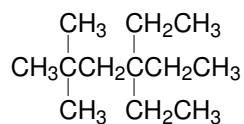


2.49 Plusieurs réponses possibles dont celles-ci

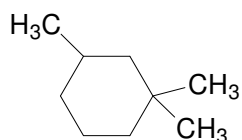
a) 2,4-diméthyl-octane



b) 4,4-diéthyl-2,2-diméthylhexane



c) 1,1,3-triméthylcyclohexane



2.53 Le conformère éclipsé gauche est celui de plus basse énergie alors que le groupement méthyle est éclipsé par un atome d'hydrogène. Le conformère parfaitement éclipsé est de plus haute énergie dû à l'encombrement stérique des groupements méthyles qui sont vis-à-vis.

2.57 Cis-1,3-dibromocyclopentane et trans-1,3-dibromocyclopentane.

2.59 Dans la conformation chaise la plus stable, les groupements méthyles sont en position équatoriale.

2.61 Le conformère le plus stable est le cis-1,3-diméthylcyclohexane (équatorial, équatorial).

Les conformères du trans-1,3-diméthylcyclohexane (équatorial, axial) ou (axial, équatorial) ont la même stabilité.

Le conformère le moins stable est le cis-1,3-diméthylcyclohexane (axial, axial).

### Chapitre 3

3.27 Voir le professeur.

3.34 Ce composé  $C_9H_{14}$  contient 3 liaisons doubles car l'alcane correspondant  $C_9H_{20}$  a 6 hydrogènes en moins.

3.38 Le cis-but-2-ène et le trans-but-2-ène seulement.

3.42 Plus haute priorité >>> plus basse priorité

- a)  $I > Br > CH_3 > H$
- b)  $OCH_3 > OH > CO_2H > H$
- c)  $CO_2H > CHO > CH_2OH > CH_3$
- d)  $CH = CH_2 > CH(CH_3)_2 > CH_2CH_3 > CH_3$

3.44

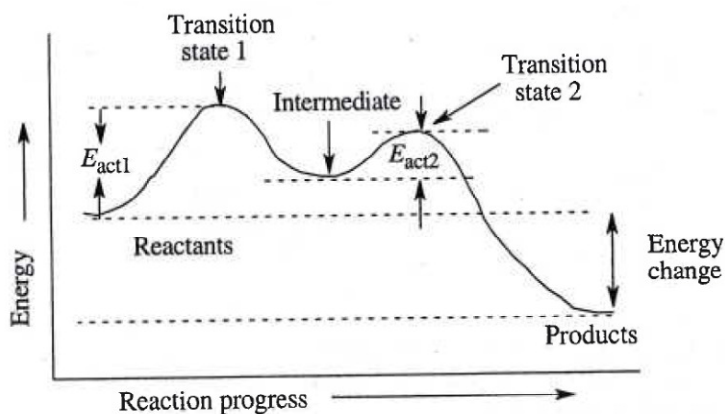
Pent-1-ène  $CH_3CH_2CH_2CH=CH_2$

Pent-2-ène  $CH_3CH_2CH=CHCH_3$

2-méthylbut-1-ène  $CH_3CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH_2$

3-méthyl-but-1-ène  $CH_3\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}HCH=CH_2$

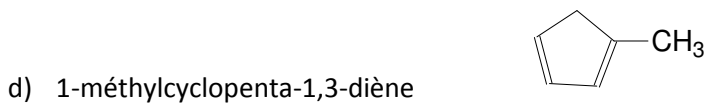
2-méthylbut-2-ène  $CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CHCH_3$

3.51<sup>i</sup>

Étape 1 la plus lente car son énergie d'activation est la plus grande. L'étape 2 est donc plus rapide (énergie de l'état de transition plus basse). N.B. Le choix d'une réaction endothermique est arbitraire.

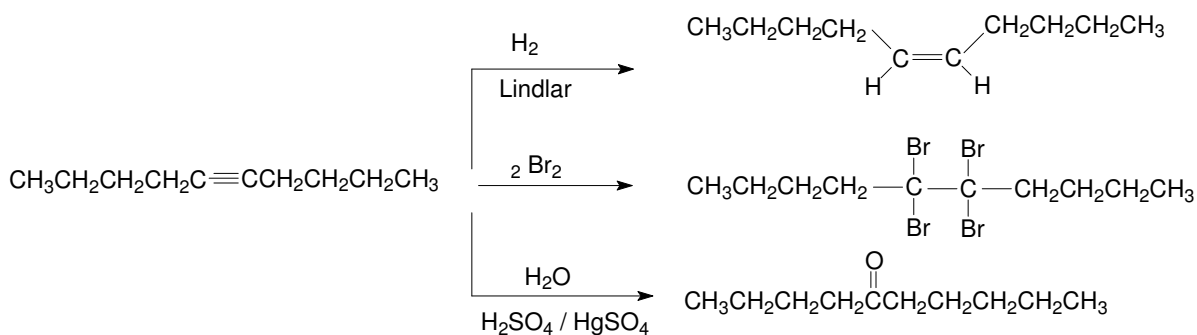
#### Chapitre 4

4.26



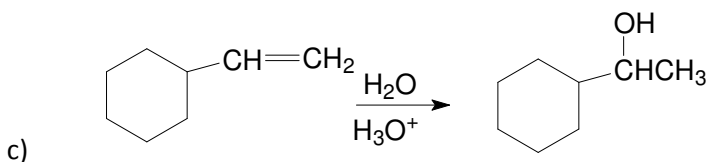
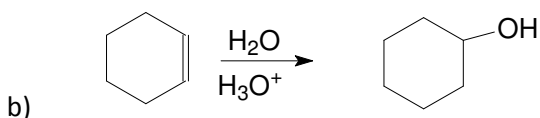
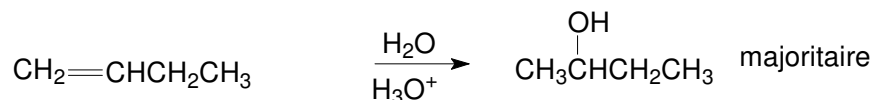
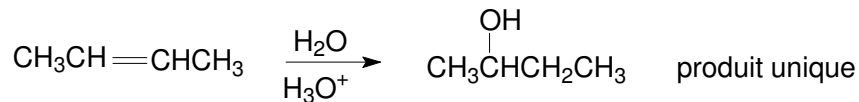
4.33 Le cyclohexa-1,4-diène avec le réactif  $\text{KMnO}_4 / \text{H}_3\text{O}^+$  donne un produit unique alors que le cyclohexa-1,3-diène donne un mélange de deux différents produits. Le résultat sera similaire avec l'ozonolyse.

4.37

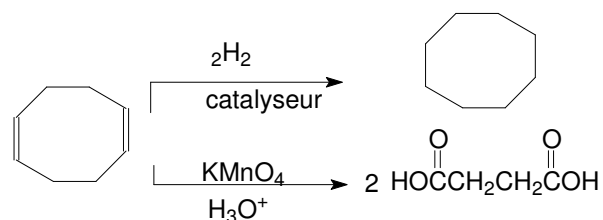
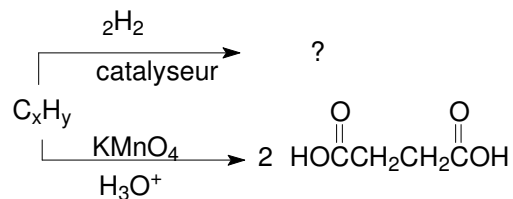


4.39 le cis-déc-5-ène ou le trans-déc-5-ène

4.41 a) le but-2-ène est le meilleur choix car il donne un produit unique alors que le but-1-ène donne majoritairement cet alcool.



4.43 le cycloocta-1,5-diène.

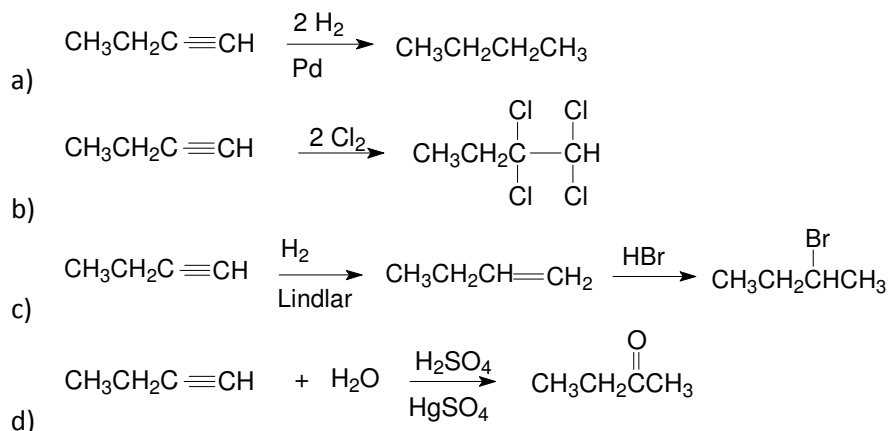


4.44 a) le produit obtenu ne respecte pas la règle de Markovnikov, c'est le minoritaire qui est illustré.

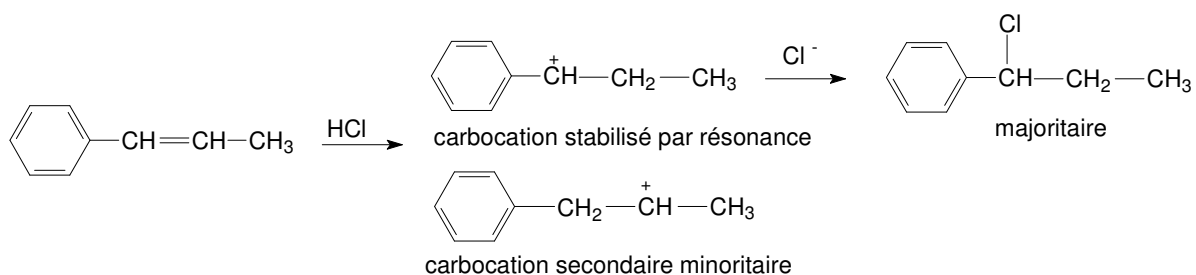
b) Le diol obtenu ne peut pas être trans, car cette oxydation est une stéréochimie syn et produit des diols en position cis.

c) L'hydratation de l'alcyne ne respecte pas la règle de Markovnikov et finit toujours par produire une cétone et non un aldéhyde.

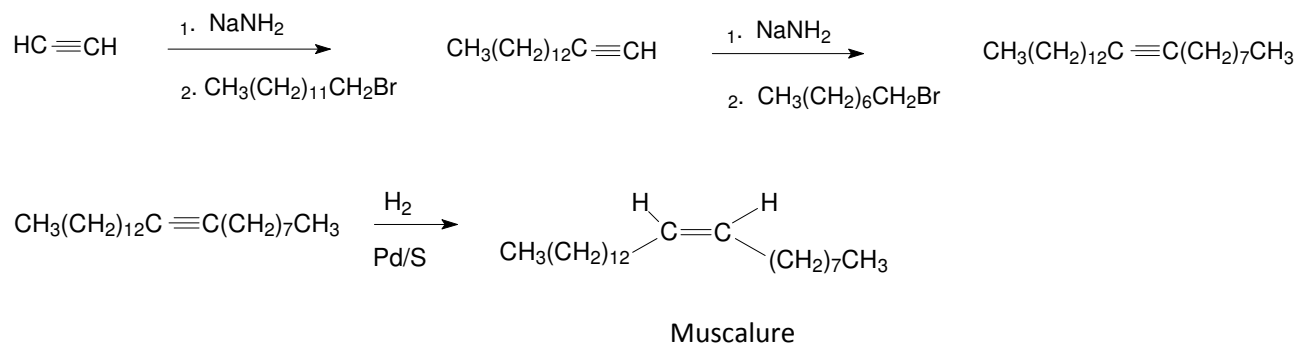
4.46



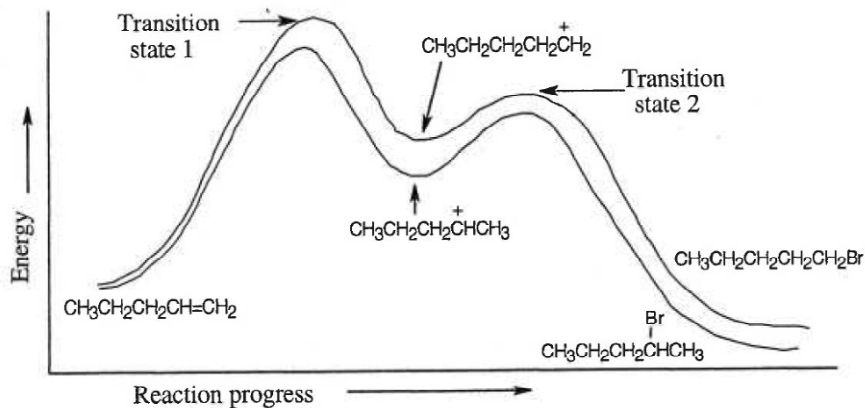
4.50 Le chlore ira majoritairement sur le carbocation le plus stable (soit celui qui est stabilisé par résonance).



4.58

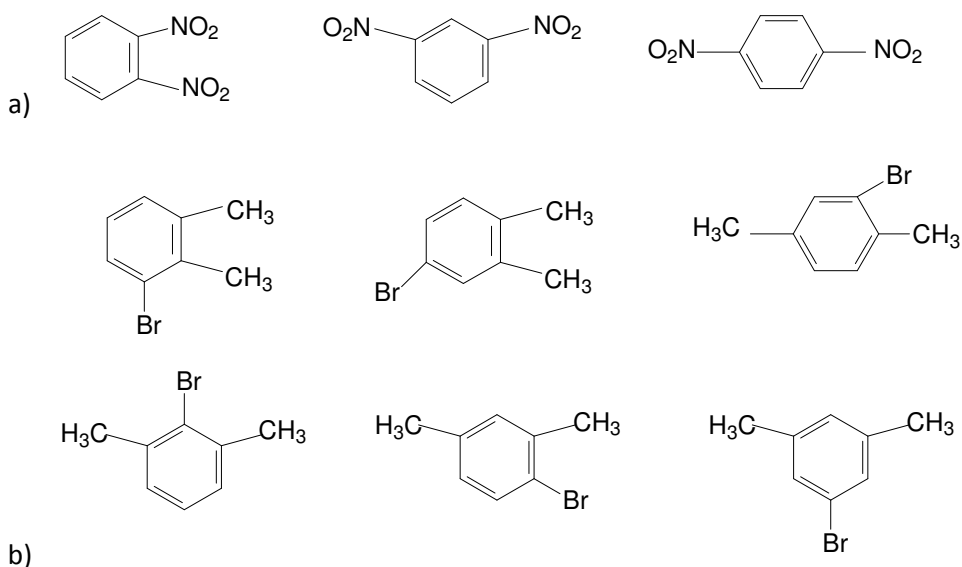


4.60<sup>ii</sup>



## Chapitre 5

5.30



- 5.33 a) activant, o,p  
 b) activant, o,p  
 c) activant, o, p  
 d) désactivant, m

- 5.35 a) o et p  
 b) m  
 c) m  
 d) m  
 e) o et p  
 f) m



5.37 plus réactif >>> moins réactif

- a) benzène > chlorobenzène > o-dichlorobenzène
- b) phénol > nitrobenzène > p-bromonitrobenzène
- c) o-diméthylbenzène > fluorobenzène > benzaldéhyde

5.40 Plus réactif >>> moins réactif

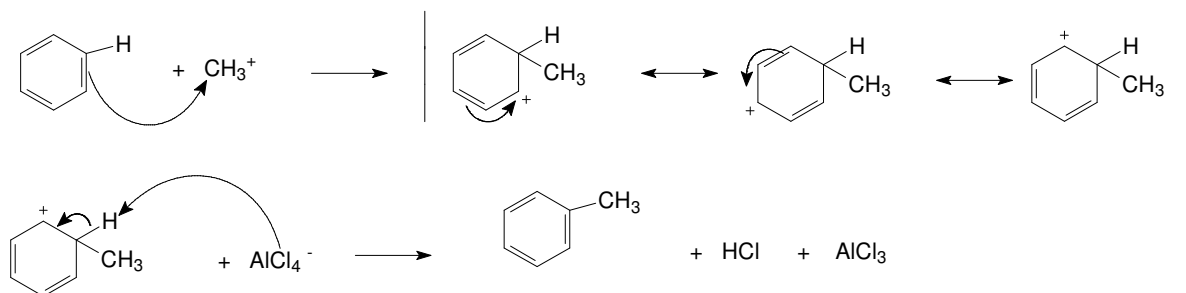
Anisole > toluène > p-bromotoluène > bromobenzène

N.B. La réaction d'acylation de Friedel-Crafts n'a pas lieu avec le nitrobenzène.

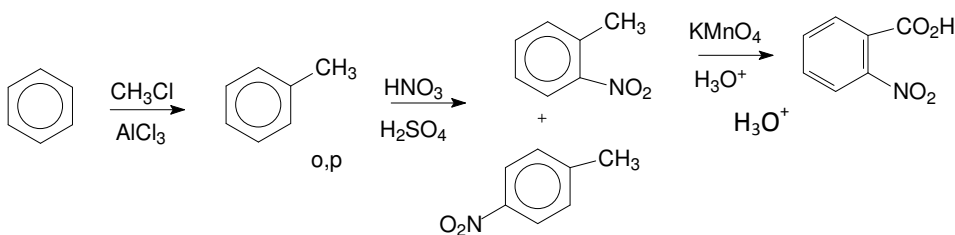
5.44 Préparation de l'électrophile :



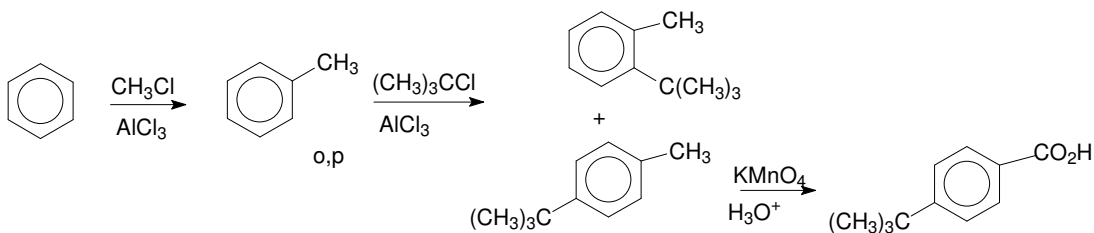
Voir ensuite le mécanisme complet page C-6 du cahier de nomenclature.



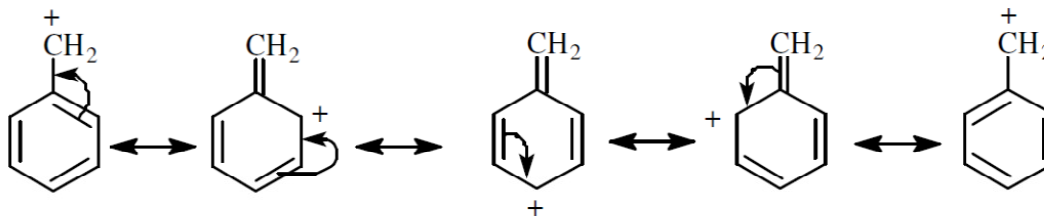
5.49 a) synthèse de l'acide 2-nitrobenzoïque



b) synthèse de l'acide tert-butylbenzoïque



5.51<sup>iii</sup> Et voir cahier de nomenclature p. 2-10



## Chapitre 6

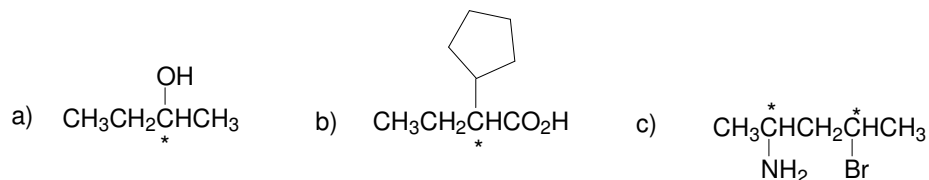
6.26 Chiral : oreille, monnaie, ciseaux  
Achiral : ballon, verre, flocon

6.28I il y a 3 carbones asymétriques

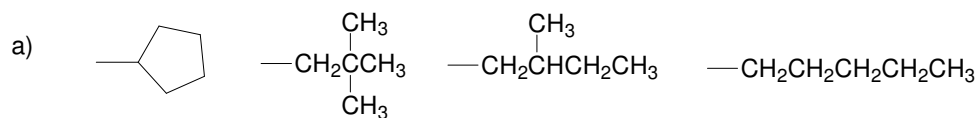
6.30 Chiral : a) 1C\* b) 1C\* d) 2C\*  
Achiral : c) e)

6.33 Son pouvoir rotatoire sera de +6,83 car ce sont des énantiomères.

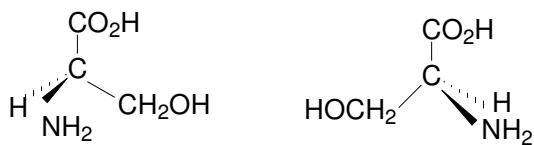
6.35 Plusieurs réponses possibles dont celles-ci :



6.37 haute priorité >>> basse priorité



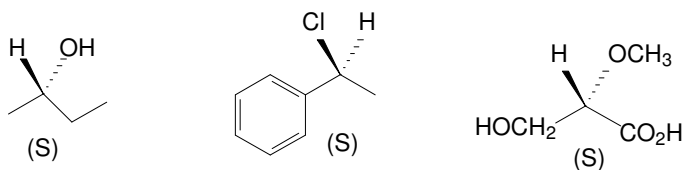
6.39



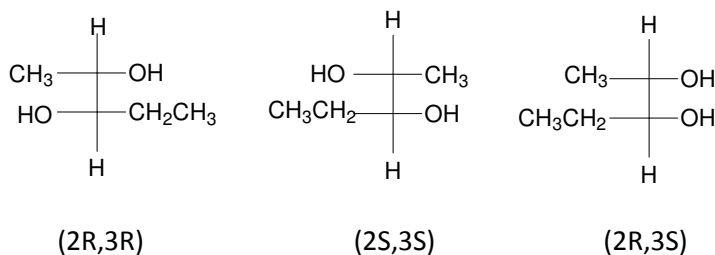
(R) – sérine

(S) – sérine

6.41 tous (S)



6.42



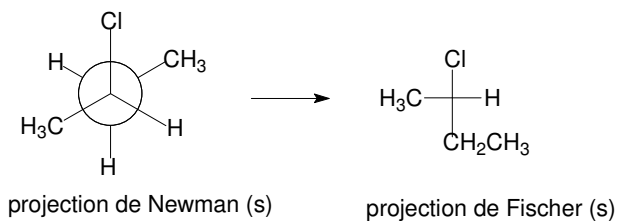
Les **pouvoirs rotatoires sont égaux et de signes opposés** pour le (2R-3R)-dihydroxypentane et le (2S-3S)-dihydroxypentane **qui sont des énantiomères**.

Il n'y a **aucune relation** entre les pouvoirs rotatoires du (2R-3S)-dihydroxypentane) et du (2R-3R)-dihydroxypentane **qui sont des diastéréoisomères**.

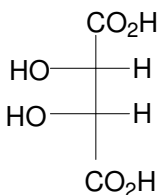
6.43 l'énantiomère du (2S-4R) est le (2R-4S)-dibromooctane.

6.44 Les diastéréoisomères du (2S-4R) sont le (2R-4R) et le (2S-4S)-dibromooctane.

6.46



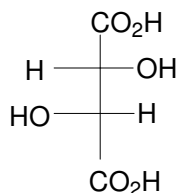
6.48



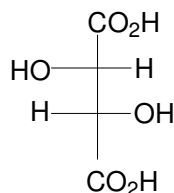
Projection de Fischer de l'acide tartrique (Méso)

(2S, 3R)

6.49

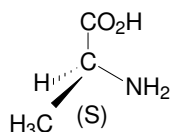


(2R-3R) acide tartrique

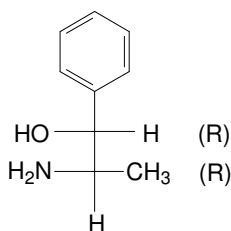


(2S-3S) acide tartrique

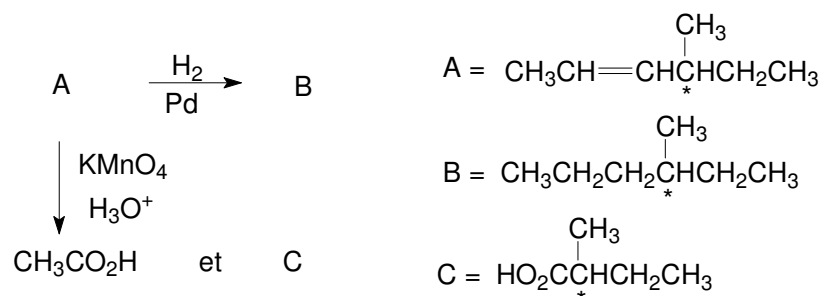
6.54 a) S



b) (R-R)



6.63



## Chapitre 7

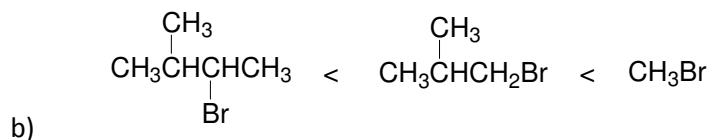
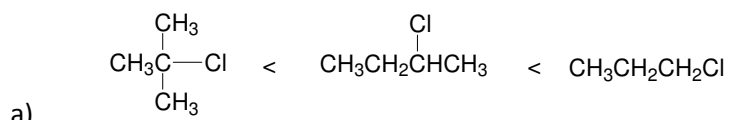
- 7.29 a) SN2 : plus le substrat est encombré, plus la réaction est lente ( $\text{RX}^0 > \text{RX}^{1^{\text{er}}} > \text{RX}^{2^{\text{e}}}$ )  
 SN1 : plus le carbocation est stable, plus ils se forme rapidement et la plus la réaction est rapide ( $\text{C}^+\sigma\pi > \text{C}^+ \text{tert} > \text{C}^+ \text{sec}$ )
- b) SN2 : la réaction a lieu seulement avec des groupes partant stables (bases sans action) :  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$   
 SN1 : la réaction a lieu seulement avec des groupes partant stables bases sans action :  $\text{H}_2\text{O} = \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$

- 7.31 a) bromure de benzyle car pas de SN sur un halogénure aryle.  
 b)  $\text{CH}_3\text{Cl}$  car la réaction  $\text{SN}_2$  n'a pas lieu sur  $\text{RX } 3^\circ$ .  
 c)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br}$  car la réaction n'a pas lieu sur un halogénure vinylique.

7.33  $v = k[\text{substrat}]^1$

- a) vitesse est triplée      b) vitesse est divisée par 2  
 c) vitesse est triplée      d) vitesse diminue.

7.35 Moins réactif <<< plus réactif



- 7.37 a) 1-bromo-1-méthylcyclohexane  
 b) 1-chlorobutane  
 c) Bromocyclohexane  
 d) A = organomagnésien      B = butane

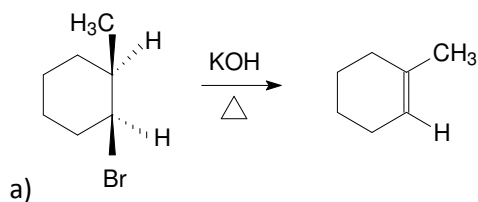
- 7.39 a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I} + \text{NaBr}$   
 b)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} + \text{NaBr}$   
 c)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{NaBr}$   
 d)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{MgBrOH}$   
 e)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 + \text{NaBr}$

- 7.40 a) Une  $S_N2$  ne peut pas avoir lieu entre  $RX$   $3^\circ$  et nucléophile fort.  
 b) Un  $RX$   $1^\circ$  est préparé à partir d'un  $ROH$   $1^\circ$  et  $PBr_3$  ou  $SOCl_2$ .  
 c) Un  $ROH$   $3^\circ$  et  $HBr$  forment  $RBr$  par substitution nucléophile ( $S_N1$ ). On peut préparer cet alcène avec  $RBr$   $3^\circ$  et  $KOH/\Delta$ .

7.42 C'est une réaction de type  $S_N1$  qui a lieu majoritairement et la réaction  $E_1$  minoritairement. Le chauffage sert ici à accélérer les réactions.

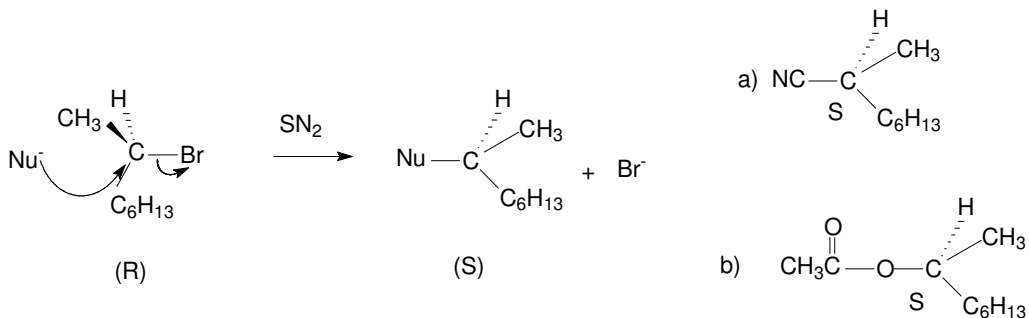
7.44 Réaction de type  $S_N1$ , la vitesse triple lorsque la concentration de  $RX$  est triplée.

7.46

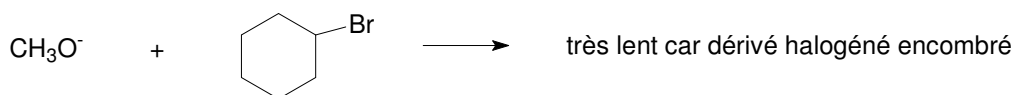
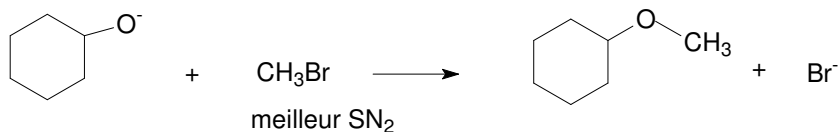


b) hors programme

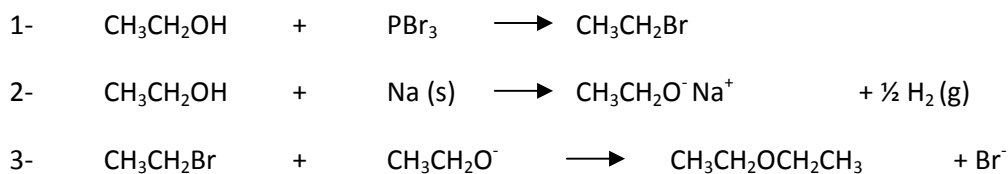
7.48



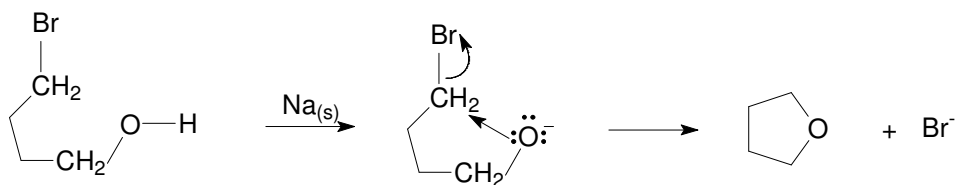
7.52 La meilleur SN<sub>2</sub> se fait avec le RX le moins encombré et un nucléophile fort : donc le bromométhane et l'ion cyclohexanolate.



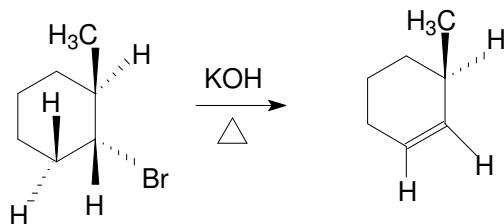
7.53 Trois étapes sont nécessaires.



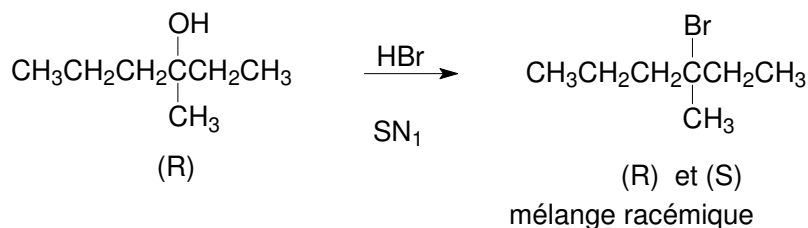
7.55 En présence de Na(s) et non d'une base, on obtient un éther-oxyde cyclique.



7.56 L'élimination a lieu lorsque les atomes de Br et H à éliminer sont en position axiale (trans coplanaire) or lorsqu'on passe de chaise 1 à chaise 2, jamais le H sur le carbone le plus substitué et le Br ne sont en même temps en position axiale. Donc cet atome de H ne peut être éliminé. Par défaut c'est un autre H qui est éliminé.

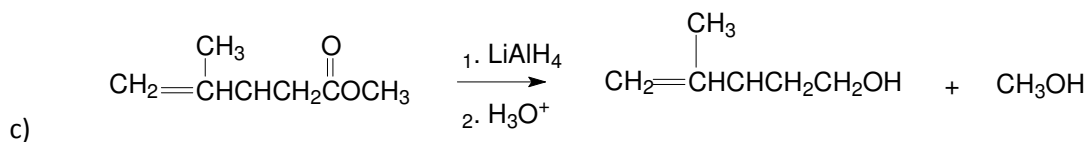
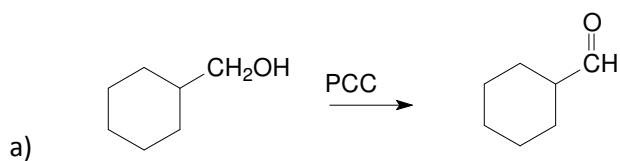


7.58 Puisque l'alcool tertiaire est chiral, la réaction de type  $S_N1$  conduit à un mélange racémique d'énantiomères.



### Chapitre 8

8.33



8.34 a) cyclohexanol + PCC (ou  $\text{CrO}_3/\text{H}_3\text{O}^+$ )

b) cyclohexanol +  $\text{PBr}_3$

c) cyclohexanol +  $\text{H}_2\text{SO}_4 / \Delta$

d) plusieurs façons :

cyclohexanol +  $\text{PBr}_3 \longrightarrow$  et ensuite 1. Mg / 2.  $\text{H}_2\text{O}$

cyclohexanol +  $\text{H}_2\text{SO}_4 / \Delta \longrightarrow$  et ensuite +  $\text{H}_2 / \text{Pt}$

8.40 a) 1-bromo-1-méthylcyclohexane

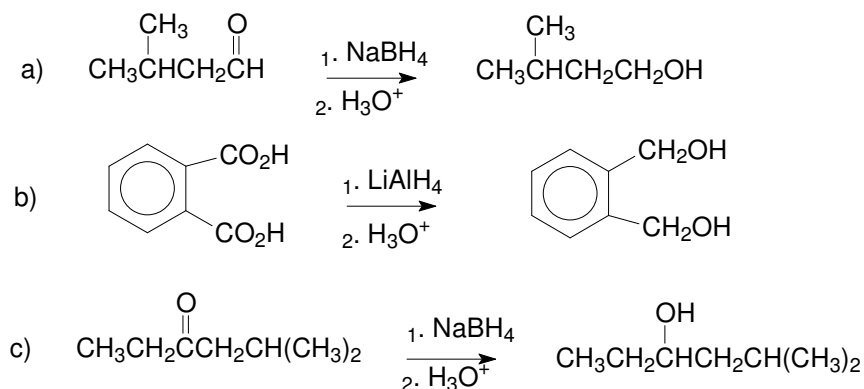
b) 1-méthylcyclohexène

c) aucune réaction

d) le sel 1-méthyl hexan-1-olate de sodium



8.42



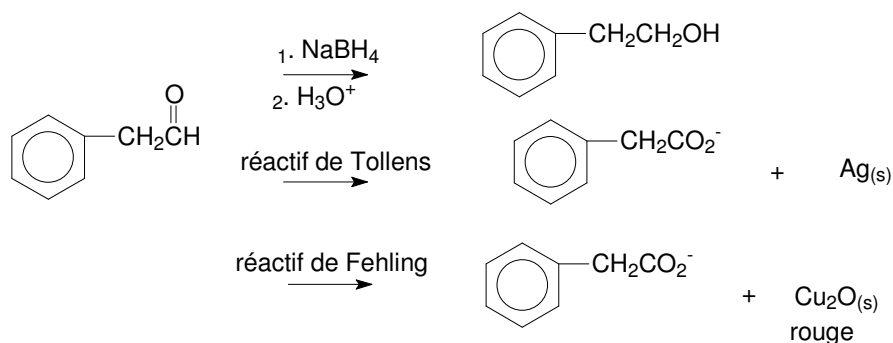
8.45 Tous les composés dont le pKa sera plus faible que le pKa de l'eau (15,7) sont suffisamment fort pour réagir avec NaOH (donc tous sauf l'acétone).

8.48 Seul le composé dont le pKa est plus faible que celui de l'acide carbonique (pKa = 6,4) sera suffisamment fort pour réagir avec le NaHCO<sub>3</sub> en formant notamment du gaz carbonique CO<sub>2</sub>. L'acide acétique réagira alors que le phénol sera sans réaction.

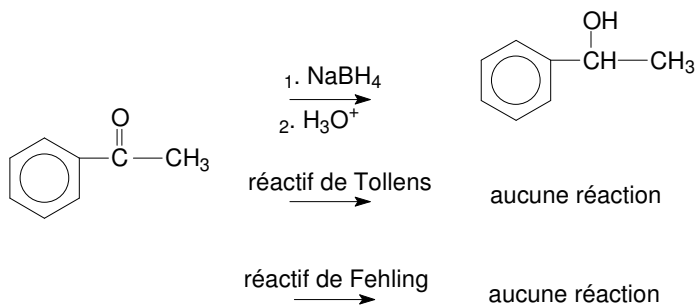
8.51 La SN<sub>2</sub> est impossible sur un halogénure aryle ou vinylique.

## Chapitre 9

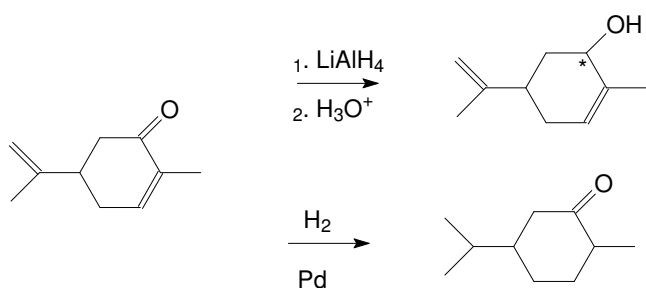
9.32



9.33



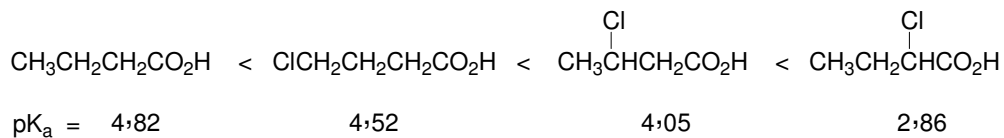
9.49



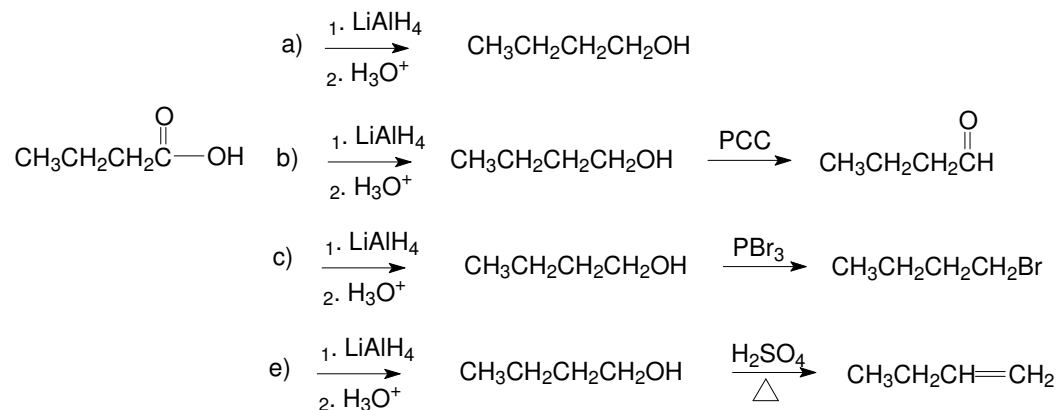
## Chapitre 10

10.37 L'acide acétique fait des liaisons-hydrogènes et 2 molécules s'associent entre elles pour former un dimère. Les liaisons intermoléculaires sont donc beaucoup plus fortes pour l'acide qui a une température d'ébullition plus élevée que dans l'ester qui ne fait pas de liaisons-hydrogènes.

10.42 Le chlore est un élément électroattracteur qui crée un effet inductif attractif sur la liaison OH de la fonction acide. Plus le chlore est près de la fonction acide, plus l'effet inductif attractif est fort, plus la liaison O – H est polarisée et plus l'acide est fort.



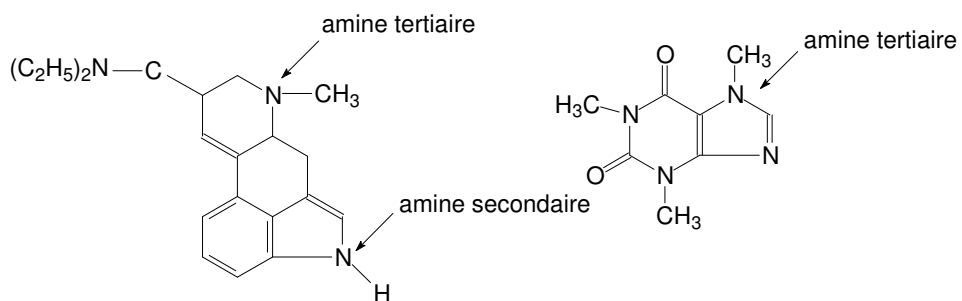
10.54



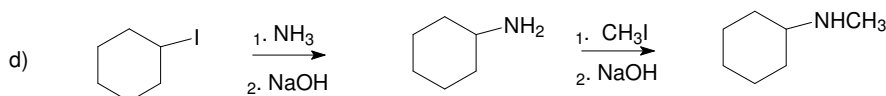
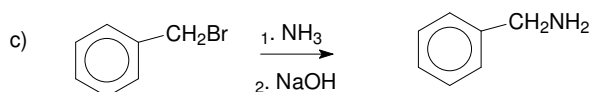
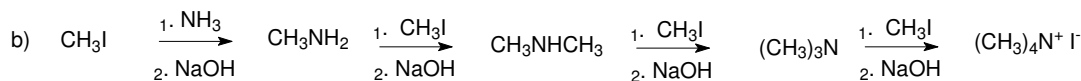
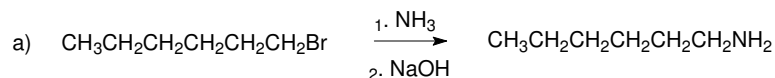
## Chapitre 12

- 12.23 a) 2,4-dibromoaniline  
 c) cyclopentyléthylamine  
 d) N,N-diméthylcyclopentylamine

12.26



## 12.30



## 12.35

L'éthyl amine est plus basique car le doublet libre de l'azote est plus disponible pour attirer un proton. Le  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$  est moins basique car l'effet inductif attractif des atomes de fluor diminue la densité électronique du doublet libre de l'azote en l'attirant.

## 12.37

Le triéthylamine est une base plus forte que l'aniline (doublet libre de l'azote plus disponible alors que dans l'aniline le doublet participe à la résonance du composé). La réaction directe n'a pas lieu car le réactif est moins basique que le produit.

## 12.39

La diphenylaniline est moins basique que l'aniline car le doublet libre de l'azote participe à la résonance partagée. Plus le doublet est délocalisé, plus faible est la base.

<sup>i</sup> Study Guide and Solutions Manual for McMurry and Simanek's Fundamentals of Organic Chemistry, Susan McMurry, ThomsonBrooks/Cole, 6<sup>th</sup> edition, 2007, 458 pages. Disponible au comptoir de la bibliothèque

<sup>ii</sup> Idem.

<sup>iii</sup> Idem.