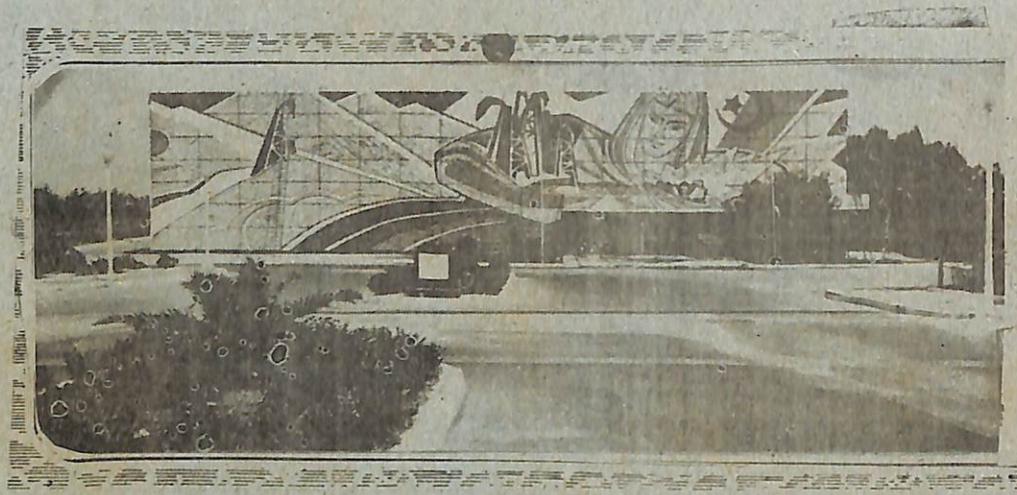


المعهد الوطني للوقود و الكيمياء

INSTITUT NATIONAL DES HYDROCARBURES  
ET DE LA CHIMIE



MECANISMES REACTIONNELS

EN CHIMIE ORGANIQUE

Problems et exercices

ALGERIE 1967 BOUMERDES

INSTITUT NATIONAL DES HYDROCARBURES ET  
DE LA CHIMIE

MECANISMES REACTIONNELS EN CHIMIE ORGANIQUE  
RECUEIL DE PROBLEMES ET  
D'EXERCICES

Par ALEXENKO V.

NADIROV A.

B o u m e r d è s

1 9 8 7

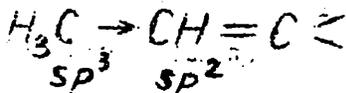
: 9 6 6

## SOMMAIRE

	Page
1. Préface . . . . .	1
2. Notions générales . . . . .	1
2.1. Nature des liaisons dans les molécules organiques . . . . .	1
2.2. Effets électroniques en chimie organique . . . . .	3
2.3. Effets stériques en chimie organique . . . . .	9
2.4. Acidité et basicité des composés organiques . . . . .	12
2.5. Classification des réactifs organiques . . . . .	15
2.6. Classification des réactions organiques . . . . .	18
2.7. Cinétique et thermodynamique des réactions organiques . . . . .	19
3. Réactions de substitution en série aliphatique . . . . .	22
3.1. Substitution nucléophile . . . . .	22
3.2. Substitution électrophile . . . . .	26
3.3. Substitution radicalaire . . . . .	28
4. Réactions d'élimination ionique . . . . .	31
5. Réactions d'addition . . . . .	34
5.1. Addition électrophile . . . . .	34
5.2. Addition radicalaire . . . . .	38
5.3. Addition nucléophile . . . . .	39
6. Réactions de substitution en série aromatique . . . . .	
6.1. Aromaticité . . . . .	40
6.2. Substitution électrophile . . . . .	40
6.3. Substitution nucléophile . . . . .	43
7. Réactions de transposition . . . . .	45
8. Tautomérie . . . . .	47



Modèle de réponse: Il est connu que l'électronégativité de l'atome de carbone dépend de son état d'hybridation. Dans le 1<sup>er</sup> fragment nous avons



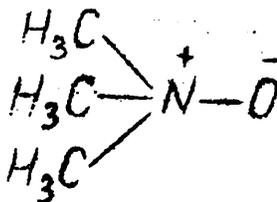
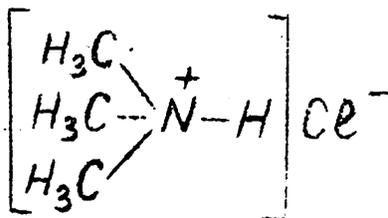
L'électronégativité de l'atome de carbone  $\text{sp}^3$ -hybride est 2,5 d'après l'échelle de Poling. La valeur correspondante pour l'atome de carbone  $\text{sp}^2$ -hybride est égale à 2,8. Ainsi, le couple électro-nique commun est attiré à l'atome plus électronégatif.

Problème N 3.

Après avoir évaporée une solution aqueuse, où on a dissous préalablement  $\text{NaI}$  et  $\text{KCl}$ , on trouve dans le résidu sec 4 sels:  $\text{NaI}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KI}$ . Après avoir évaporé une solution étherique du p-iodotoluène et du  $\alpha$ -chloronaphtalène on ne trouve que 2 composés initiaux dans le résidu sec. Expliquez la différence observée.

Problème N 4.

Comparez le caractère des liaisons  $\text{N-H}$  et  $\text{N-O}$  dans les composés ci-dessous et donnez les explications nécessaires.



Problème N 5.

Qu'est-ce que c'est que la liaison d'hydrogène? Expliquez la différence dans les  $T_{\text{el}}$  de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$  (+78,6°C) et de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-SH}$  (+35°C) du point de vue de la capacité de la formation des liaisons d'hydrogène  $\text{O} \cdots \text{H}$  et  $\text{S} \cdots \text{H}$ .

Problème N 6.

Comparez la réactivité des liaisons chimiques suivantes, en

vous basant sur les caractéristiques de ces liaisons.

1)  $C-C$  et  $C=C$  (respectivement  $\ell = 1,54$  et  $1,34 \text{ \AA}$ ,  $E = 349$  et  $607 \text{ k-joule/mole}$ ,  $\mu = 0$  et  $0 D$ , polarisabilité  $RM = 1,296$  et  $4,17 \text{ cm}^3$ ).

2)  $C-Cl$  et  $C-I$  ( $\ell = 1,77$  et  $2,12 \text{ \AA}$ ,  $E = 339$  et ~~214~~  $214 \text{ k-joule/mole}$ ,  $\mu = 1,47$  et  $1,25 D$ , polarisabilité  $6,53$  et  $14,55 \text{ cm}^3$ )

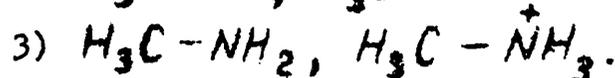
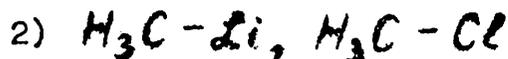
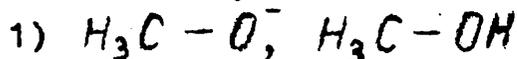
3)  $C-C$  et  $C-O$  ( $\ell = 1,54$  et  $1,44 \text{ \AA}$ ,  $E = 349$  et  $356 \text{ k-joule/mole}$ ,  $\mu = 0$  et  $1,90 D$ , polarisabilité  $1,296$  et  $1,54 \text{ cm}^3$ )

Modèle de réponse: La liaison  $C-C$  représente une  $\sigma$ -liaison ordinaire tandis que celle  $C=C$  se compose d'une  $\sigma$ -liaison et d'une  $\pi$ -liaison. La dernière est plus faible ( $E = 258 \text{ k-joule/mole}$ ) que la  $\sigma$ -liaison ( $E = 349 \text{ k-joule/mole}$ ) et plus abordable du point de vue stérique. La polarité de ces 2 liaisons est égale à 0, mais la liaison  $C=C$  est beaucoup plus polarisable que celle <sup>de</sup>  $C-C$ . Ainsi la liaison  $C=C$  est plus réactive que celle <sup>de</sup>  $C-C$ . Pour la liaison  $C=C$  la rupture ionique doit être caractéristique et pour la liaison  $C-C$  elle doit être radicalaire.

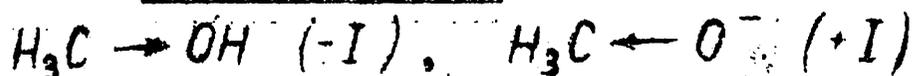
## 2.2. Effets électroniques en chimie organique.

### Problème N 1.

Montrez à l'aide des flèches droites les effets inductifs des groupements différents envers le groupe  $CH_3$  et donnez les explications nécessaires.



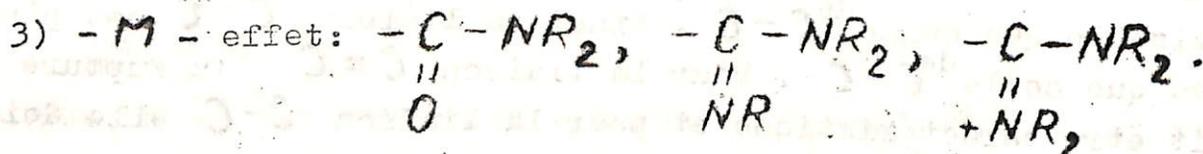
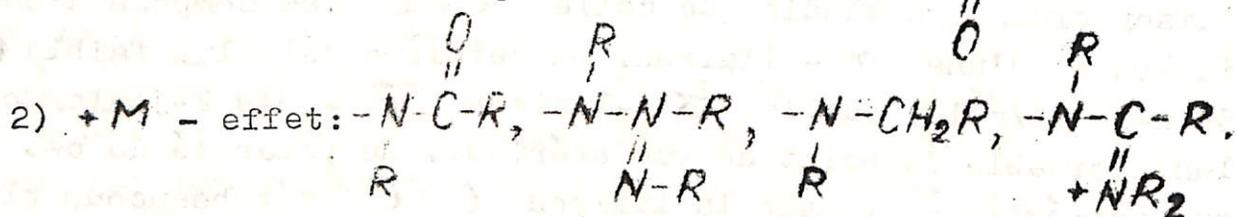
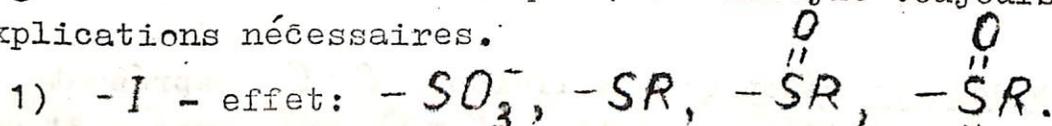
Modèle de réponse:



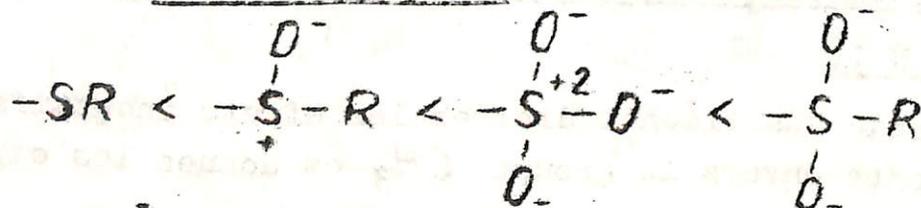
Dans le premier cas  $\text{OH}$  manifeste un effet inductif négatif car l'atome d'oxygène est plus électronégatif que celui de carbone. Dans le deuxième cas  $\text{O}^-$  manifeste un effet inductif positif car tous les atomes chargés négativement possèdent un effet inductif positif.

Problème N 2.

Disposez les groupes ci-dessous par ordre de l'accroissement de la grandeur de l'effet indiqué ( $R$  - alcoyle toujours) et donnez les explications nécessaires.



Modèle de réponse:

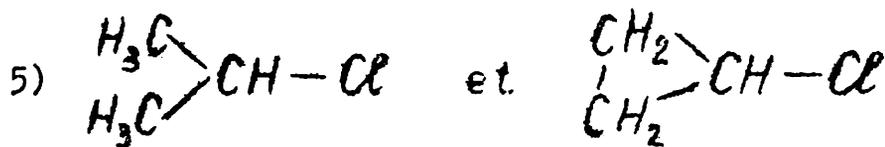
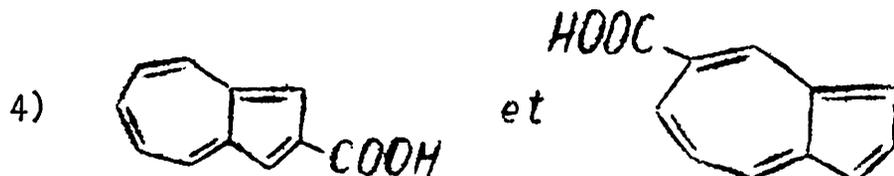
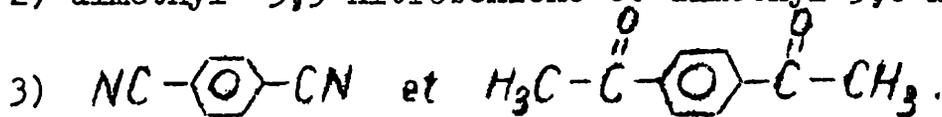


$-I$  - effet augmente avec l'augmentation de la charge positive formale sur l'atome du soufre. Mais une charge négative totale du groupe  $-\text{SO}_3^-$  diminue cet effet par comparaison avec le sulfone  $-\text{SO}_2\text{R}$ .

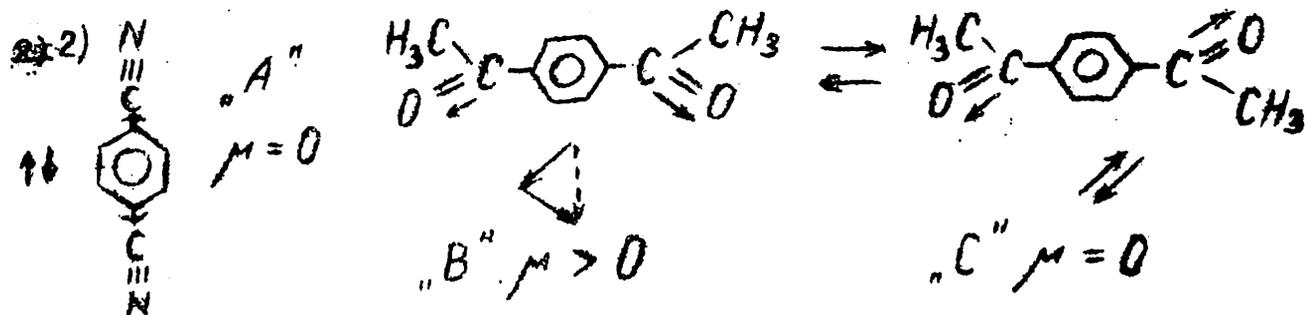
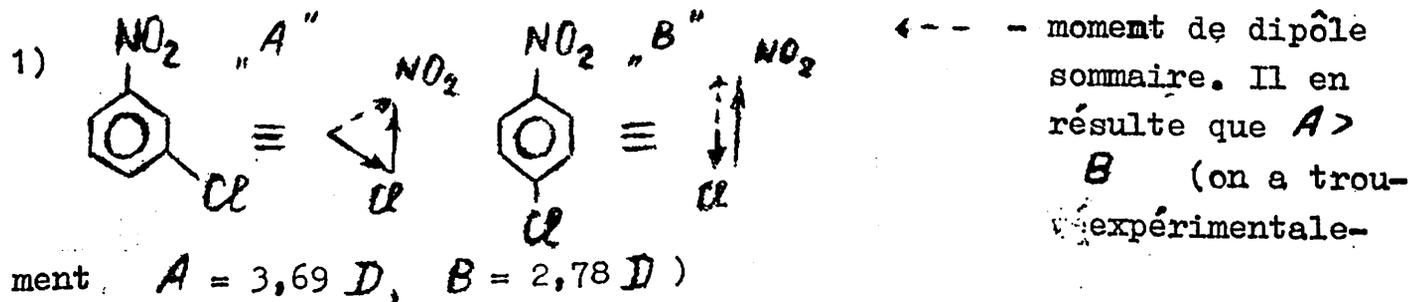
Problème N 3.

Quel composé dans chacun des pairs suivants possède un moment de dipôle plus grand? Pourquoi?

- 1) *m*- et *p*- chloronitrobenzène.
- 2) diméthyl -3,5-nitrobenzène et diméthyl-3,6-nitrobenzène.



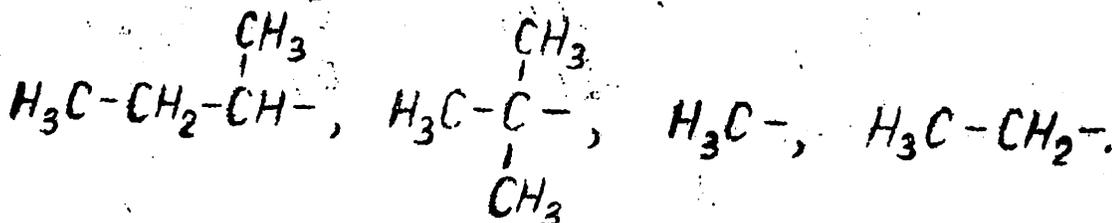
Modèle de réponse: Le moment de dipôle d'une molécule peut être considéré souvent comme une somme de vecteurs des moments de dipôle des liaisons différentes. Cette méthode n'est pas valable s'il y a une interaction entre les liaisons qui change la distribution des électrons. Mais on peut l'utiliser pour la considération approximative.



Le moment de dipôle du groupe acétyle est orienté approximativement vers la direction du carbonyle  $>C \equiv O$ . Pour la conformation "C" les moments de dipôle se neutralisent mutuellement tandis que pour la conformation "B" le moment de dipôle sommaire se diffère de 0. Dans la solution où toutes les 2 conformations sont présentées nous allons observer un certain moment de dipôle. Pour le composé "A" le moment de dipôle sommaire est toujours égale à "0" car le groupe nitrile est linéaire.

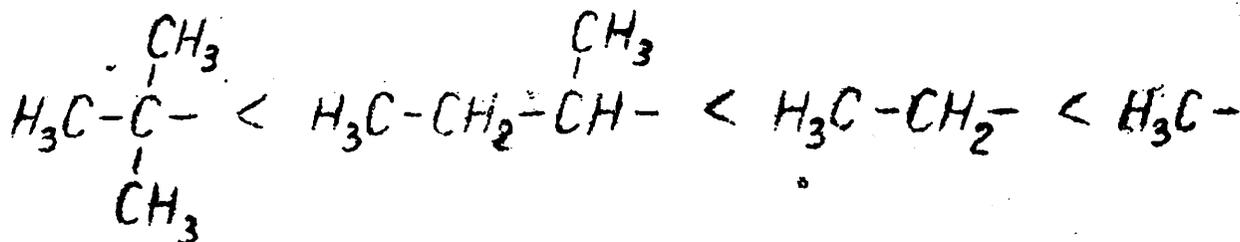
Problème 4.

Disposez les radicaux suivants par ordre de l'accroissement de leur effet de l'hyperconjugaison:



Modèle de réponse: L'hyperconjugaison représente un cas particulier de la  $\sigma-\pi$ -conjugaison, où les  $\sigma$ -orbitales des liaisons

C-H qui se trouvent à la  $\alpha$ -position par rapport à une liaison multiple ou à un cycle aromatique, se recouvrent avec les  $\pi$ -orbitales. Alors, cet effet est directement proportionnel au nombre de liaisons C-H à la  $\alpha$ -position. Il en résulte:

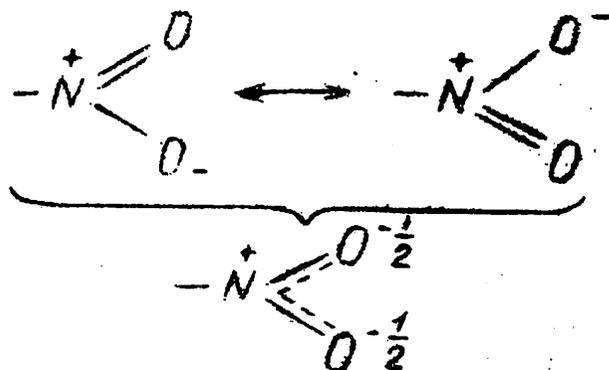
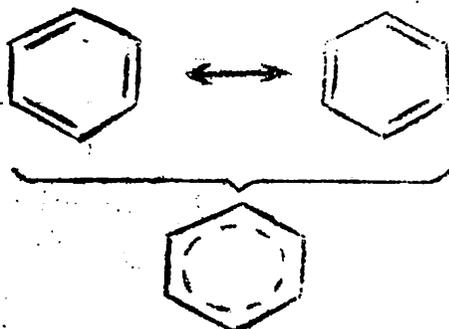


Problème N 5.

Représentez la structure des molécules et des groupements suivants sous forme d'un ensemble de structures limites possibles.

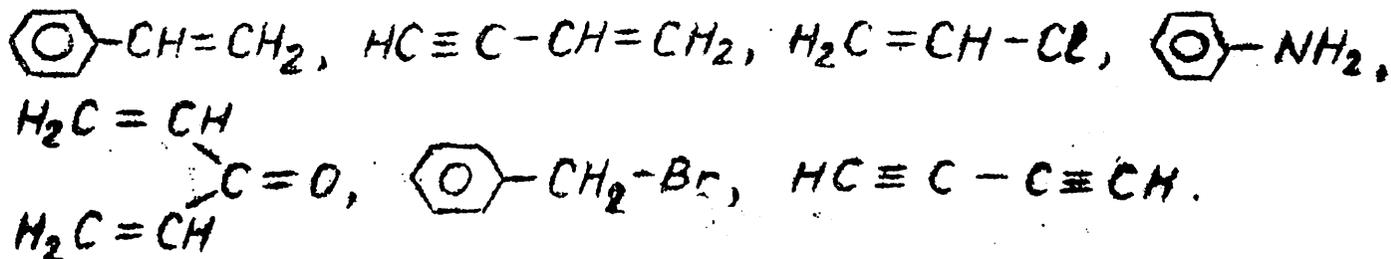
$-\text{NO}_2$ ,  $-\text{COO}^-$ , naphthalène; phénole,  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

Modèle de réponse:



Problème N 6.

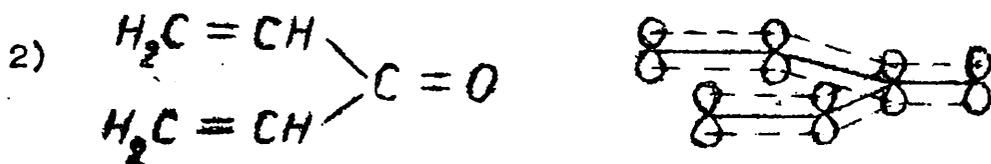
Indiquez parmi les composés suivants ceux dans les molécules desquelles on observe le phénomène de conjugaison, nommez le type de conjugaison dans chaque cas.



Modèle de réponse:



C'est une  $\pi-\pi$ -conjugaison de la  $\pi$ -orbitale liante de la liaison double avec celle du noyau aromatique.

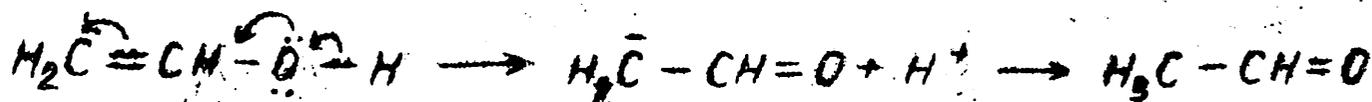


C'est une  $\pi-\pi$ -conjugaison croisée de la  $\pi$ -orbitale de la liaison double  $C=O$  avec celles de 2 liaisons doubles  $C=C$

Problème N 7.

L'alcool vinylique et la vinylamine, pourquoi n'existent-ils pas?

Modèle de réponse: Dans la molécule hypothétique de l'alcool vinylique on observe l'effet de conjugaison de la  $2p_z$ -orbitale de l'atome d'oxygène avec la  $\pi$ -orbitale liante de la liaison double  $C=C$ . Les niveaux énergétiques des orbitales conjuguées sont proche, c'est pourquoi l'effet de conjugaison mentionné est très fort et il conduit au déplacement complet des  $2p_z$ -électrons de l'oxygène à la direction de l'atome de carbone et à la formation d'une liaison double  $C=O$ . Le proton s'arrache simultanément de l'atome d'oxygène et il se fixe sur l'atome de carbone. Ainsi, l'alcool vinylique se transforme en aldéhyde acétique. C'est le cas où l'effet de conjugaison très fort (effet mésomérique) passe à l'effet tautomérique.



2.3. Effets stériques en chimie organique.

Problème N 1.

La vitesse de substitution au cours de la chloruration radicalaire près de l'atome de carbone primaire, secondaire et tertiaire augmente régulièrement ( $V_{C_{prim.}} < V_{C_{sec.}} < V_{C_{tert.}}$ )

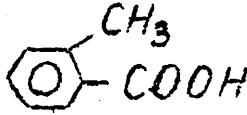
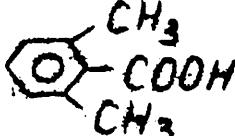
Au cours de la sulfochloruration le rapport des vitesses change:

$V_{C_{prim.}} < V_{C_{sec.}} > V_{C_{tert.}}$ . Expliquez ce phénomène.

Modèle de réponse: L'énergie de la liaison C-H diminue progressivement de l'atome de carbone primaire à celui tertiaire. Voilà pourquoi pour la chloruration (l'atome de chlore n'est pas très volumineux) nous avons l'augmentation de la vitesse de réaction. Pour la sulfochloruration la situation change car le groupe  $SO_2$  est très volumineux et la substitution sur l'atome de carbone tertiaire est très gênée à cause de difficultés stériques.

Problème N 2.

Expliquez les différences observées dans la réactivité des séries suivantes des composés:

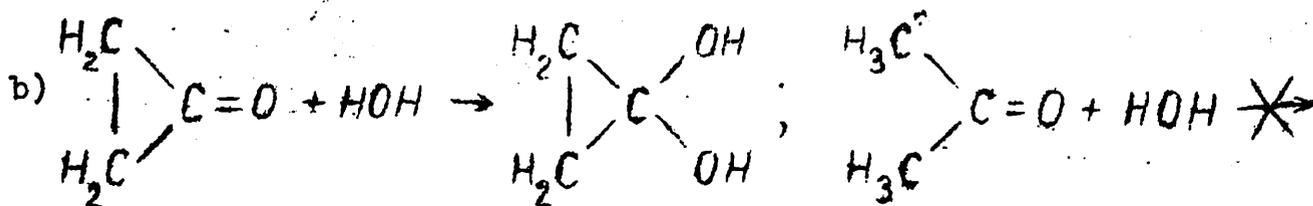
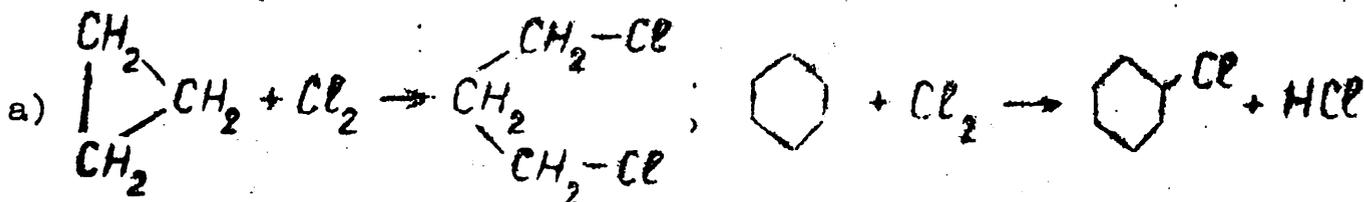
a)	 -COOH	 -COOH	 -COOH
Composé			
Vitesse relative de l'estérification	13	8	0
b)	$H_3C-C(=O)-OCH_3$	$H_3C-C(=O)-OCH_2CH_3$	$H_3C-C(=O)-O-CH(CH_3)_2$
Composé			
Vitesse relative de l'hydrolyse	100	60	15

c)			
Composé	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \\   \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \quad \text{NH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 \\   \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 \quad \text{NH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 \\   \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{N} \\   \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 \end{array}$
$K_8$	$10^{-2,7}$	$10^{-3}$	$10^{-3,3}$

Modèle de réponse: La vitesse de l'estérification est déterminée par le stade de l'attaque nucléophile latérale de la molécule d'un alcool sur l'atome de carbone carboxyle. A son tour, cette attaque devient de plus en plus gênée du point de vue stérique lors qu'on passe de l'acide benzoïque à l'acide diméthyl-2,6-benzoïque. Les groupes méthyliques bloquent le groupe carboxylique.

Problème N 3.

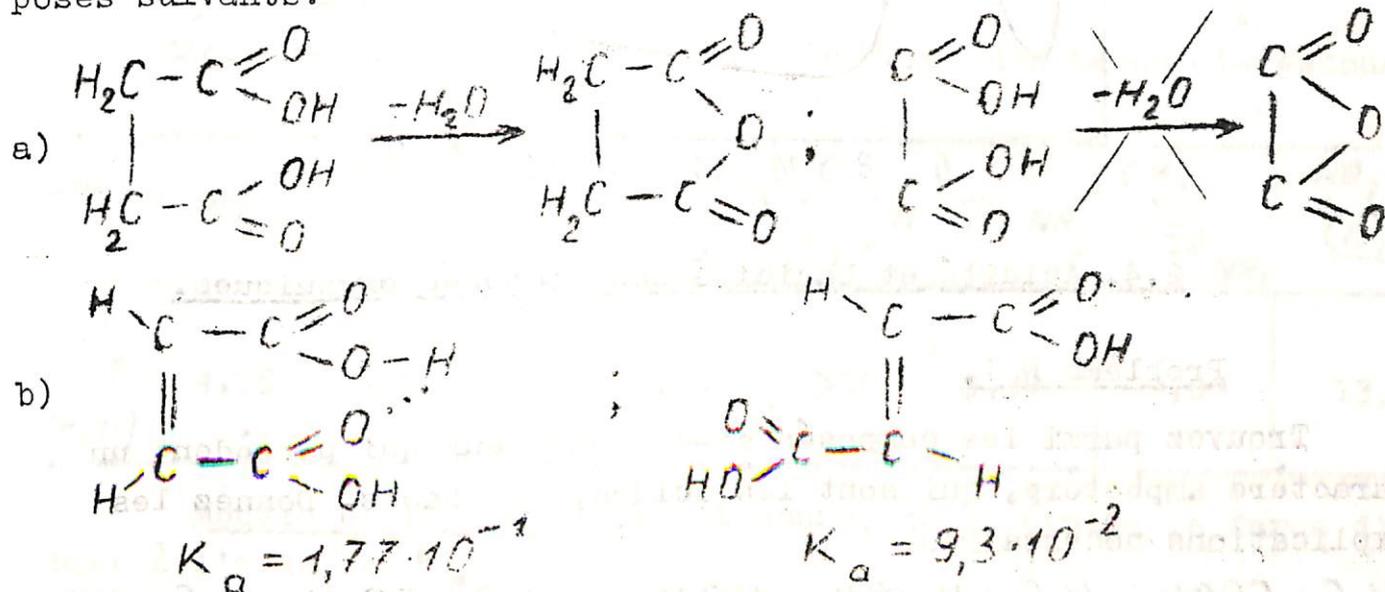
Expliquez la différence dans la réactivité des paires suivantes des composés:



Modèle de réponse: Les tensions angulaires (tensions de Bayer) et les tensions d'éclipse (tensions de Pitzer) sont très grandes dans la molécule du cyclopropane et en même temps elles n'existent pas pratiquement dans la molécule du cyclohexane. Ainsi, l'existence de ces tensions dans la molécule du cyclopropane représente une force motrice de la rupture du cycle et de sa transformation en composé aliphatique dans la molécule duquel les tensions mentionnées n'existent pas.

Problème N 4.

Expliquez les différences observées dans la réactivité des composés suivants:



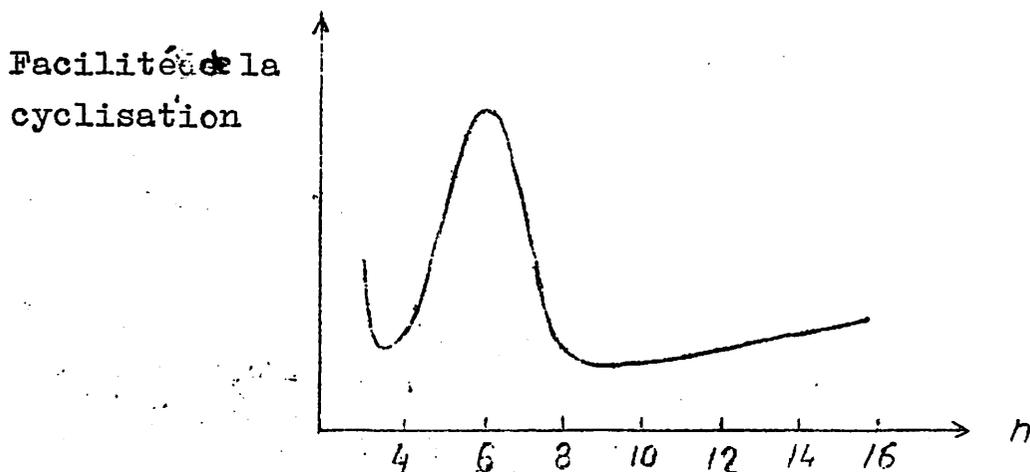
Modèle de réponse: L'acide maléïque est plus fort que l'acide de fumarique grâce à une possibilité de l'influence mutuelle de 2 carboxyles directement par l'espace (la formation d'une liaison d'hydrogène, p.ex.). A son tour, cette possibilité est conditionnée par l'effet du rapprochement de ces groupes. Cet effet est impossible dans la molécule de l'acide fumarique.

Problème N 5.

Expliquez la faculté comparative de la formation des cycloparaffines divers d'après la réaction suivante:



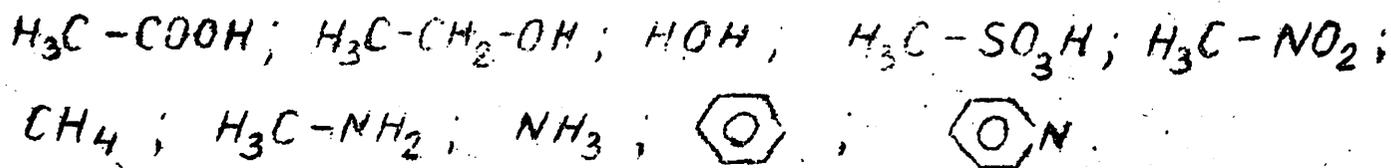
On a trouvé expérimentalement que la dépendance entre le nombre d'atomes dans un cycle ( $n$ ) et entre la facilité de la formation de ce cycle est la suivante:



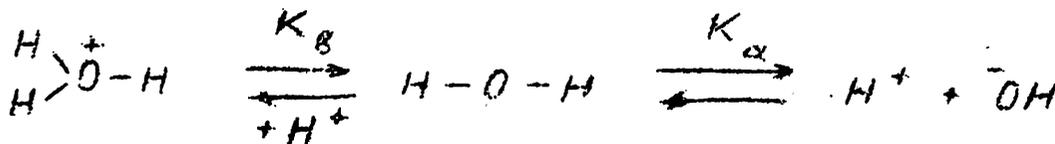
2.4. Acidité et basicité des composés organiques.

Problème N 1.

Trouvez parmi les composés ci-dessous ceux qui possèdent un caractère amphotère, qui sont les acides, les bases. Donnez les explications nécessaires.



Modèle de réponse: La plupart des composés organiques sont les corps amphotères. Parmi les composés proposés le caractère amphotère se manifeste le plus nettement dans les molécules  $H_2O$  et  $C_2H_5OH$ . Ces composés sont neutres d'après leur nature mais, en fonction des conditions, ils se relèvent soit comme acides faibles, soit comme bases faibles:



Problème N 2.

Expliquez les différences principales qui existent à l'obtention

et à la structure de 2 sels suivants:

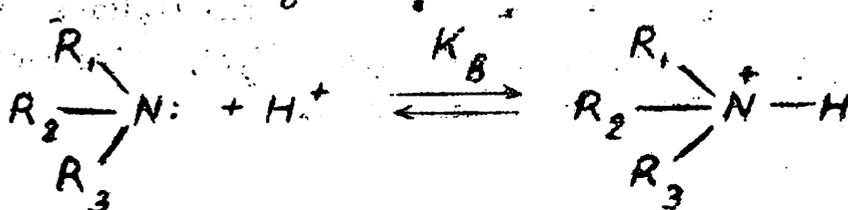


Problème N 3.

Expliquez les différences dans la force des bases ci-dessous:

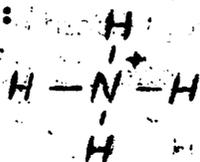
Bases	$\text{NH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{NH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{F}_3\text{C} \\   \\ \text{F}_3\text{C}-\text{N} \\   \\ \text{F}_3\text{C} \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$
$\text{p}K_B$ ( $\text{H}_2\text{O}$ )	4,75	3,36	3,33	3,23	>20	9,38	9,00	19,02

Modèle de réponse: Il est connu, qu'on évalue la force d'une base à l'aide de  $K_B$ :

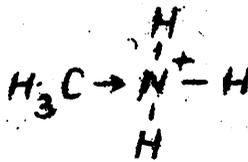


$$\text{p}K_B = -\lg K_B$$

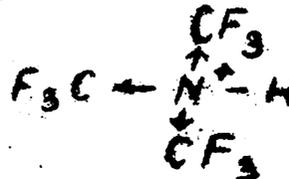
Plus la cation formé est stable, plus  $K_B$  est grande. A son tour, la stabilité du cation dépend de la nature de  $R_1, R_2$  et  $R_3$ . Si ces radicaux sont les donneurs des électrons, la charge positive se délocalise et la stabilité du cation augmente. Les accepteurs des électrons exercent une influence inverse. Voilà pourquoi nous avons, p.ex.:



charge est  
peu délocalisé



charge est  
délocalisé

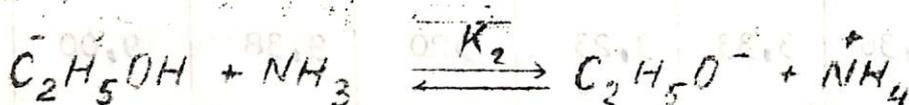
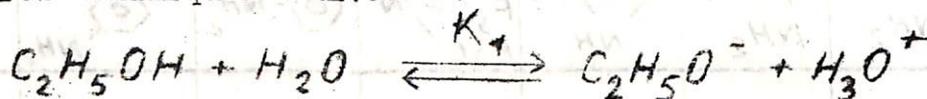


charge est très  
fort localisé

Problème N 5.

Expliquez, pourquoi l'alcool éthylique dans l'eau est un acide très faible ( $K_a \approx 10^{-18}$ ) tandis que dans  $NH_3$  liquide il représente un acide beaucoup plus fort ( $K_a \approx 10^{-6}$ ).

Modèle de réponse: Les propriétés acides de l'alcool éthylique dans les solvants mentionnés sont appréciées à l'aide des équilibres chimiques suivants:

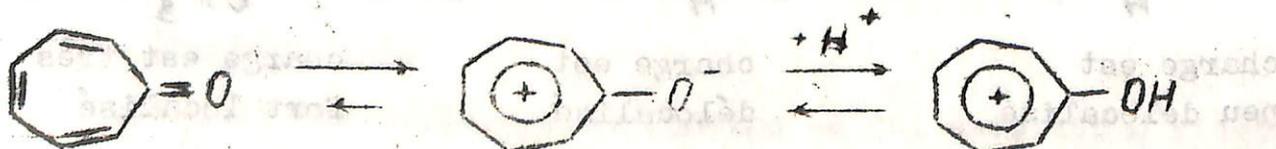


Il est évident que  $NH_3$  comme solvant est beaucoup plus basique que  $H_2O$ . Alors, le cation d'ammonium est plus stable que celui d'oxonium. Comme suite l'alcool dissocie mieux dans  $NH_3$ . En d'autres termes,  $NH_3$  favorise mieux que  $H_2O$  l'arrachement du proton de la molécule de l'alcool éthylique.

Problème N 6.

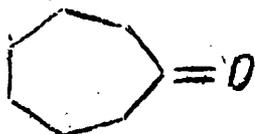
Expliquez, pourquoi le cycloheptatriène-2,4,6-one (tropone) manifeste les propriétés basiques beaucoup plus fortes que celles du cycloheptanone.

Modèle de réponse: Un grand moment de dipôle trouvé expérimentalement pour le tropone témoigne, que ce composé existe sous forme d'un ion bipolaire. L'existence de cet ion est conditionnée d'une grande stabilité du carbocation cyclique qui représente un système aromatique. A son tour, l'atome de l'oxygène chargé négativement représente un capteur excellent des protons:



formule canonique

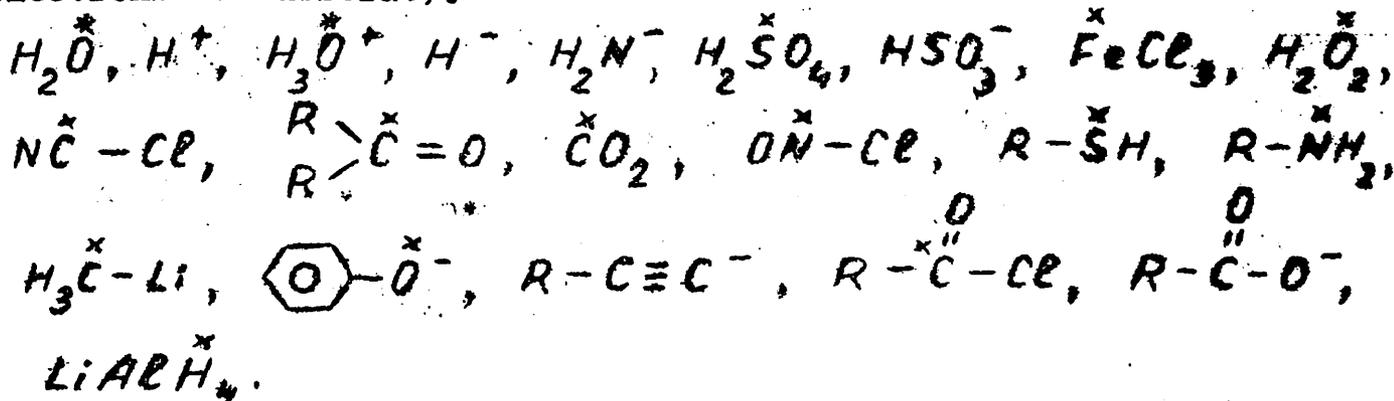
Pour le cycloheptanone l'existence d'un cation bipolaire pareil est impossible:



### 2.5. Classification des réactifs organiques.

#### Problème N 1.

Trouvez parmi les réactifs ci-dessous les électrophiles et les nucléophiles (on a marqué à l'aide des étoiles les atomes qui donnent des électrons au substrat ou, au contraire, acceptent des électrons du substrat).



Modèle de réponse: Toutes les particules chargées négativement, représentent les nucléophiles. Respectivement, les particules chargées positivement, sont les électrophiles. En ce qui concerne les molécules neutres, leur caractère est déterminé par la nature de l'atome marqué par l'étoile. P.ex.:  $Fe\overset{*}{Cl}_3$  est un électrophile car il représente un acide de Lewis et accepte une paire électronique.  $R-\overset{*}{S}H$ , au contraire, représente un nucléophile car l'atome de soufre possède 2 paires d'électrons libres.

#### Problème N 2.

Comparez la réactivité des radicaux ci-dessous en vous basant

sur les énergies de formation de ces radicaux à partir des hydrocarbures correspondants.

R	$H_3C\cdot$		$H_5C_2\cdot$	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ \cdot CH \\   \\ CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ H_3C-C\cdot \\   \\ CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_2=CH \\   \\ \cdot CH_2 \end{array}$
E <sub>form.</sub> k-joule/mole	428	428	411	397	378	323

Modèle de réponse: Plus le radical est instable, plus il est "agressif". Ainsi, le méthyle est le plus réactif car son énergie potentielle est la plus grande.

Problème N 3.

Comparez la nucléophilie des paires suivantes des réactifs nucléophiles

- 1)  $H_3C-SH$  et  $H_3C-S^-$       2)  $H_3C-Na$  et  $(H_3C)_2Zn$   
 3)  $H^-$  et  $H_3C^-$       4)  $H_3C-O^-$  et  $H_3C-S^-$ .

Modèle de réponse: La nucléophilie des anions est beaucoup plus grande que celle des molécules neutres correspondantes. C'est pourquoi  $H_3C-S^-$  est plus nucléophile que  $H_3C-SH$ .

Problème N 4.

Expliquez, pourquoi on observe les changements suivants de la nucléophilie:

- 1) La nucléophilie de  $I^-$  est plus grande que celle de  $Cl^-$  dans l'eau tandis que dans le  $N,N$ -diméthylformamide ( $H-C(=O)-N(CH_3)_2$ )  $Cl^-$  est plus nucléophile que  $I^-$ .
- 2) Dans l'alcool éthylique  $Br^-$  est plus nucléophile que  $F^-$  et dans le diméthylsulfoxyde ( $H_3C)_2S=O$ )  $F^-$  est plus nucléophile que  $Br^-$ .

Modèle de réponse: La nucléophilie des particules solvatées

est beaucoup plus faibles que celle des particules correspondantes non-solvatées. A son tour, la solvatation des ions s'affaiblit avec l'augmentation des dimensions de ces ions. Alors, dans  $H_2O$  qui solvate les anions aussi bien que les cations, le  $Cl^-$  est plus solvaté et respectivement moins nucléophile que  $I^-$ . Dans le  $N,N$ -diméthylformamide qui ne solvate que les cations,  $Cl^-$  et  $I^-$  ne sont pas solvatés. Dans ce cas, l'interaction de 3p-orbitale occupée du  $Cl$  avec 2p-orbitale libre du carbone est plus efficace par comparaison avec celle de 5p-orbitale de  $I$  avec 2p-orbitale du carbone. Autrement dit,  $Cl^-$  devient plus nucléophile que  $I^-$ .

Problème N 5.

Comparez la réactivité des paires suivantes des réactifs électrophiles:

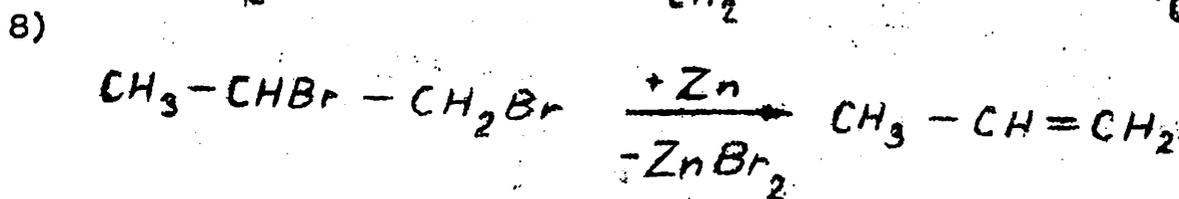
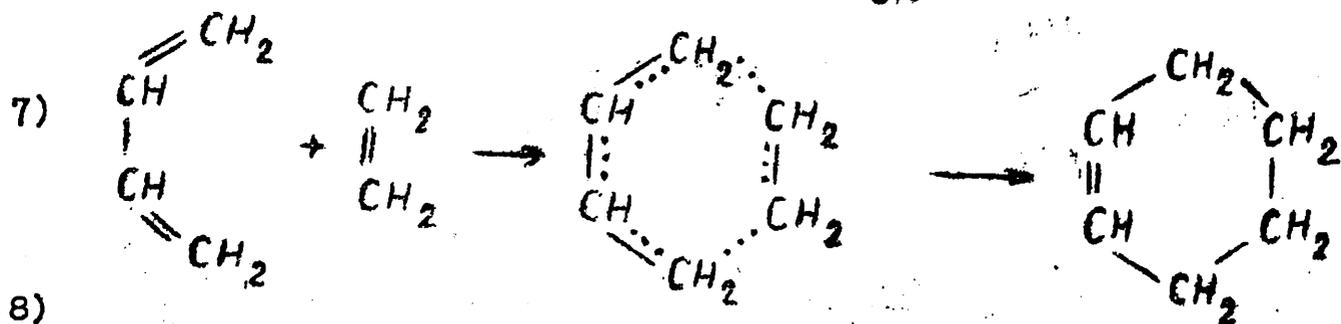
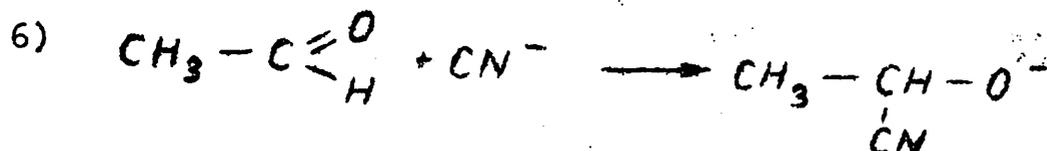
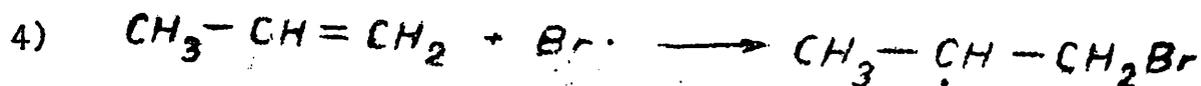
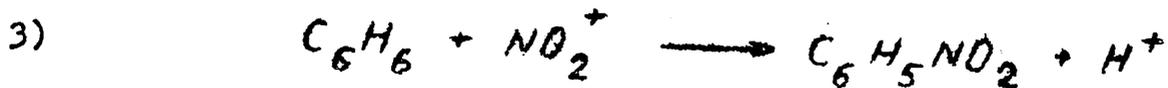
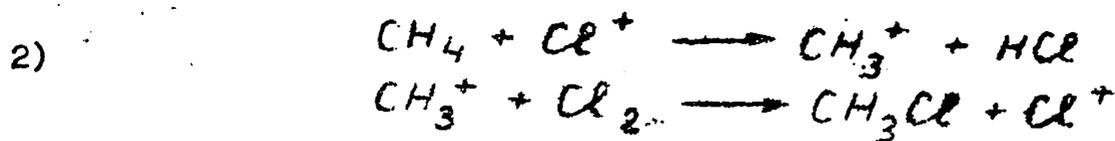
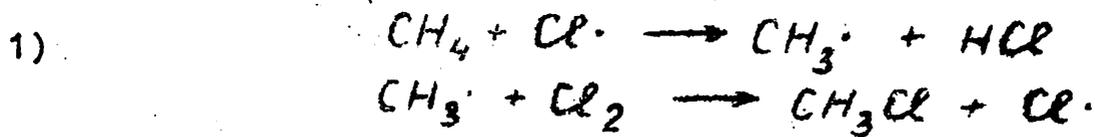
- 1)  $HNO_3$  et  $H_2\overset{+}{N}O_3$       2)  $\overset{+}{S}O_3H$  et  $SO_3$
- 3)  $H^+$  et  $Cl^+$       4)  $H_3C-\overset{O}{\parallel}C-Cl$  et  $H_3C-\overset{O}{\parallel}C-OCH_3$
- 5)  $Cl_3C-\overset{+}{C}\begin{matrix} | \\ CCl_3 \\ | \\ CCl_3 \end{matrix}$  et  $H_3C-\overset{+}{C}\begin{matrix} | \\ CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$

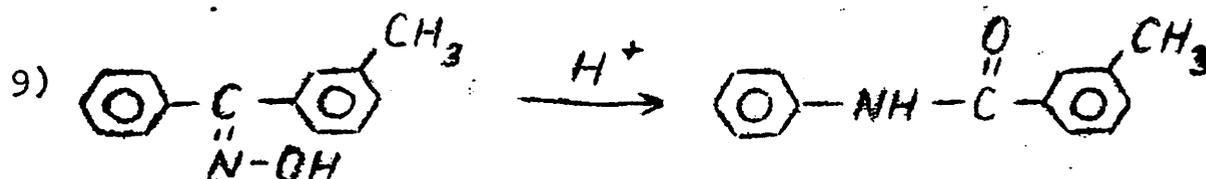
Modèle de réponse: L'électrophilité des cations est plus forte que celle des molécules correspondantes neutres. Voilà pourquoi  $H_2\overset{+}{N}O_3$  est plus électrophile que  $HNO_3$ . A'autre côté, la réactivité d'une particule est directement proportionnelle à son instabilité. C'est pourquoi  $(CCl_3)_3C^+$  est plus électrophile que  $(CH_3)_3C^+$ .

2.6. Classification des réactions organiques.

Problème N 1.

Déterminez le type des réactions élémentaires suivantes en vous basant sur la nature des réactifs et sur les changements structuraux observés.





Modèle de réponse: Dans la première réaction le réactif représente un radical (  $\text{Cl}\cdot$  ). A la suite de cette réaction un atome d'hydrogène dans la molécule du méthane est remplacé par l'atome du chlore. Ainsi, c'est une substitution radicalaire (  $\text{S}_\text{R}$  ).

## 2.7. Cinétique et thermodynamique des réactions organiques.

### Problème N 1.

En vous basant sur les équations cinétiques des réactions ci-dessous, déterminez leur ordre. Quelles molécules participent au stade le plus lent de chaque réaction? Quel est le nombre de ces molécules?

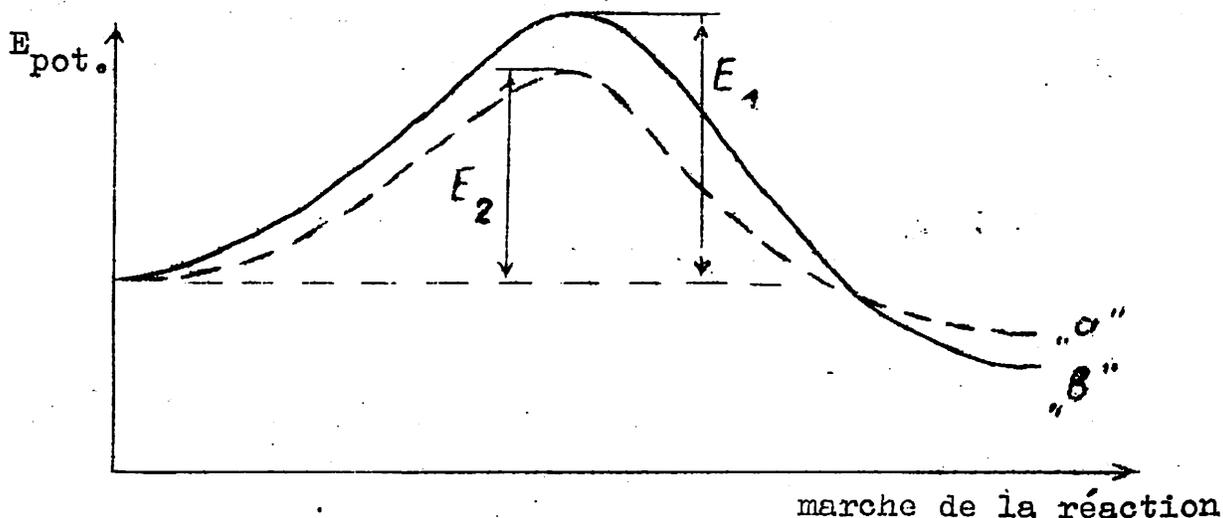
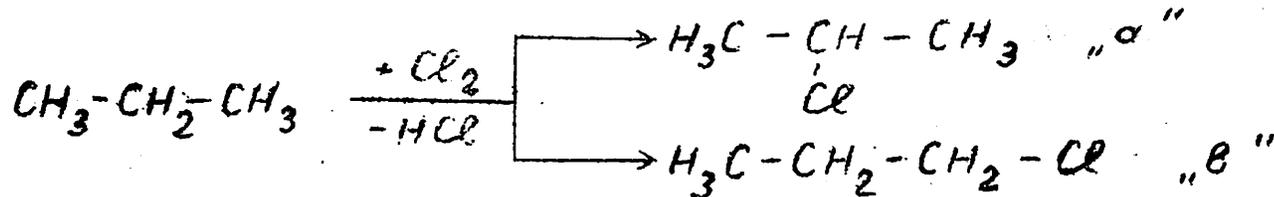
- 1)  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$        $V = K \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}]$   
2)  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$        $V = K \cdot [\text{A}]$   
3)  $\text{A} \rightarrow \text{B}$        $V = K \cdot [\text{A}]^2$   
4)  $\text{A} + \text{B} + \text{C} \rightarrow \text{ABC}$        $V = K \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}] \cdot [\text{C}]$

Modèle de réponse: L'ordre totale d'une réaction représente la somme des puissances avec lesquelles les concentrations des réactifs entrent dans l'équation cinétique. Alors, la première réaction est une réaction du 2<sup>ème</sup> ordre. Cela veut dire que 2 molécules A et B participent au stade le plus lent qui détermine la vitesse totale de la réaction.

### Problème N 2.

En vous basant sur les courbes énergétiques de 2 réactions suivantes, dites, lequel de 2 composés ("a" ou "b") prédominera dans

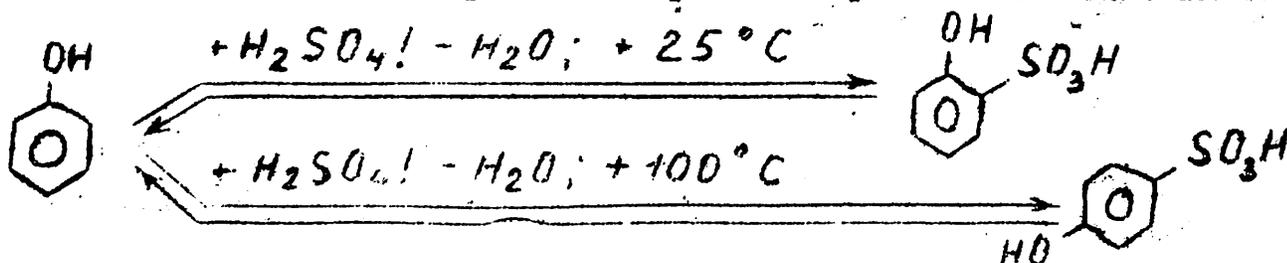
les produits de réaction. Donnez les explications nécessaires.



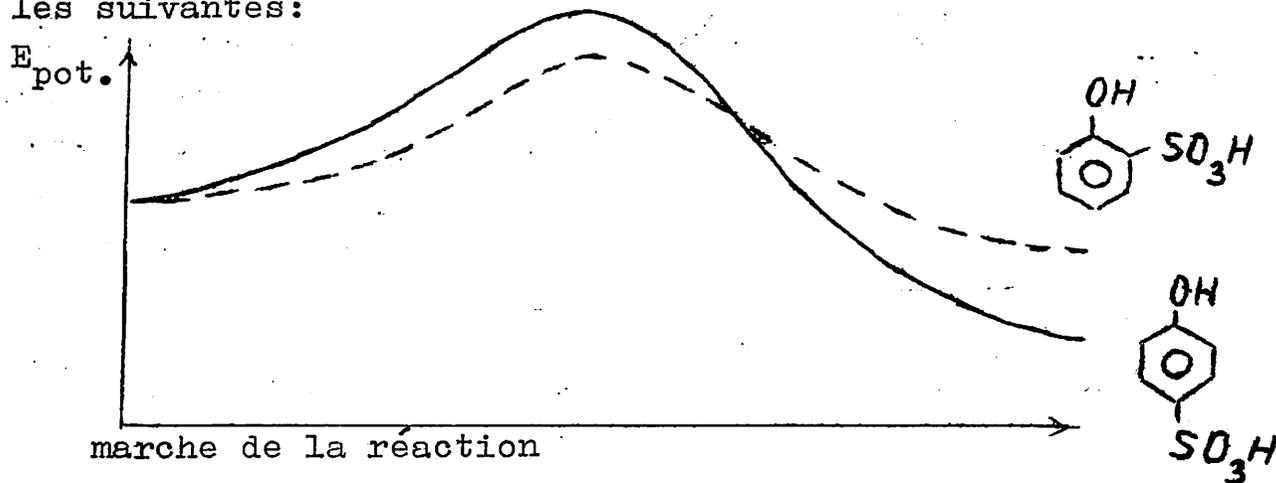
Modèle de réponse: Il est évident que la réaction considérée est irréversible. Il en résulte que la vitesse relative de 2 réactions parallèles est le seul facteur qui détermine le rapport des rendements des produits "a" et "b". A son tour, la vitesse de la réaction est proportionnelle en sens inverse à l'énergie d'activation de cette réaction. Comme on peut voir,  $E_2 < E_1$ , c'est à dire, le produit "a" se forme plus vite que le produit "b". Ainsi, le produit "a" prédominera.

Problème N 2.

La sulfonation du phénol se passe d'après le schéma suivant:



Avec cela les courbes énergétiques de 2 réactions ci-dessus sont les suivantes:



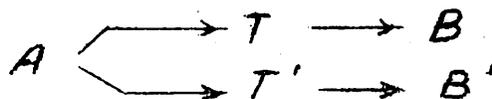
Répondez aux questions suivantes:

- A quel contrôle (cinétique ou thermodynamique) la sulfonation du phénol est soumise à +25°C? à +100°C?
- Quel sera le résultat de la réaction à la température +65°C?

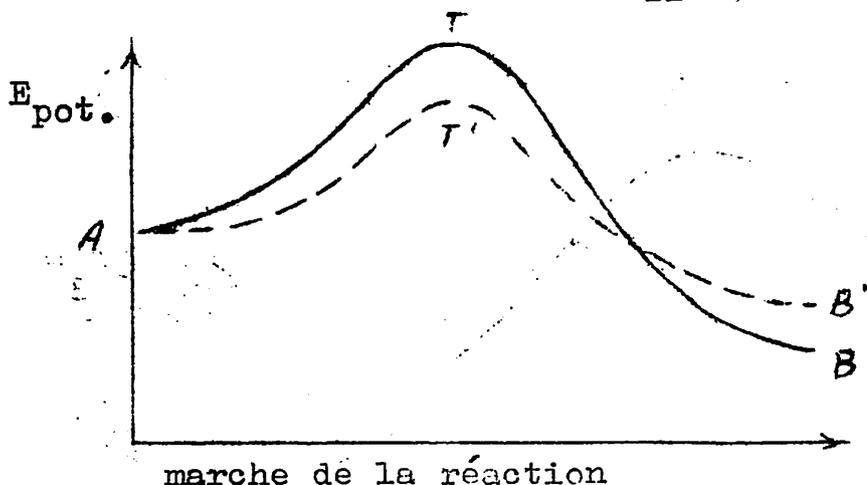
Modèle de réponse: D'après les courbes énergétiques on peut conclure que l'ortho-isomère se forme plus vite que le para-isomère. Alors, la formation du o-isomère à +25°C signifie que la réaction est soumise au contrôle cinétique. D'après les mêmes courbes on peut voir, que le p-isomère est plus stable. En tenant compte de la réversibilité de la réaction, on peut faire la conclusion, que la formation du p-isomère à 100°C veut dire que la réaction est soumise au contrôle thermodynamique.

Problème N 4.

Le composé A se transforme parallèlement en composé B et en composé B' d'après l'équation



où T et T' sont 2 états de transition. Les courbes énergétiques des réactions mentionnées sont les suivantes:



En tenant compte de ce que les réactions sont irréversibles, répondez aux questions suivantes:  
 1) Comment le changement de la température influe sur le rapport du rendement des produits B et B'?

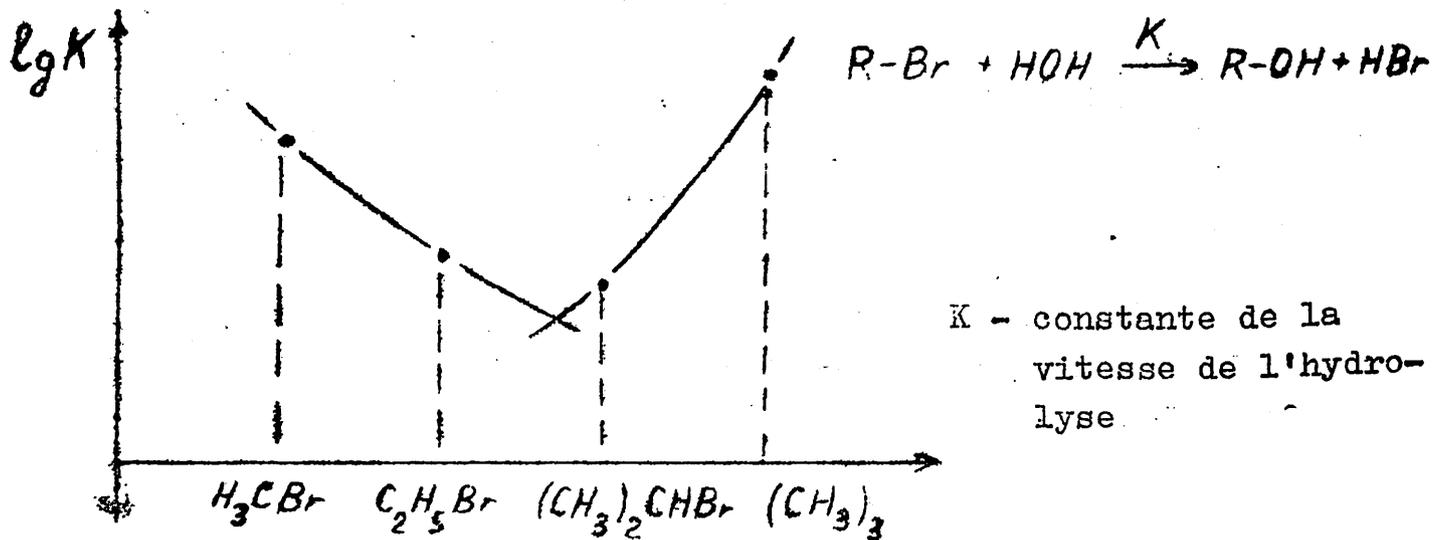
2) Auquel contrôle, cinétique ou thermodynamique, est soumise la réaction à la température élevée? à la température basse?

3. Réactions de substitution en série aliphatique.

3.1. Substitution nucléophile.

Problème N 1.

Expliquez le graphique expérimental suivant



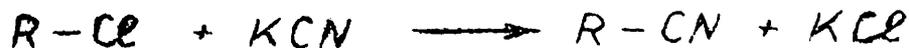
K - constante de la vitesse de l'hydrolyse

Modèle de réponse: Le mécanisme de substitution nucléophile est une fonction de plusieurs facteurs, mais surtout de la structure du substrat. Dans le cas donné la vitesse de l'hydrolyse

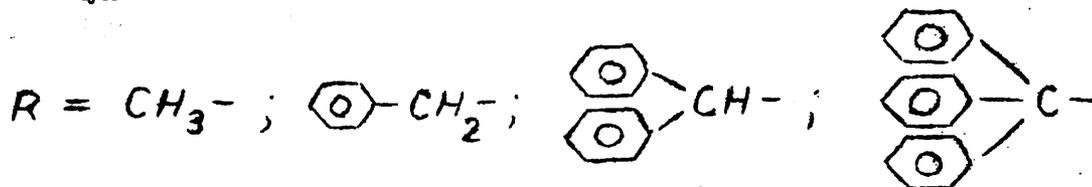
du bromure de méthyle et du bromure de tertio-butyle est supérieure par comparaison avec celle du bromure d'éthyle et du bromure d'iso-propyle. Cela s'explique par le changement du mécanisme. Si dans le cas de  $\text{H}_3\text{CBr}$  l'hydrolyse se passe exclusivement d'après le mécanisme  $\text{S}_{\text{N}2}$ , pour le  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$  on observe seulement le mécanisme  $\text{S}_{\text{N}1}$ . En ce qui concerne  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Br}$  et surtout  $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$  tous les 2 mécanismes sont possibles pour eux. Dans le cas de  $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$  c'est le mécanisme  $\text{S}_{\text{N}1}$ , qui prédomine, dans le cas de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  le mécanisme  $\text{S}_{\text{N}2}$  prédomine. Mais tous les 2 mécanismes sont gênés par comparaison avec  $\text{CH}_3\text{Br}$  et  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ . Le mécanisme  $\text{S}_{\text{N}1}$  est gêné grâce à une diminution de la stabilité du carbocation secondaire par comparaison avec le carbocation tertiaire. Le mécanisme  $\text{S}_{\text{N}2}$  est gêné stériquement.

Problème N 2.

On effectue la réaction suivante :



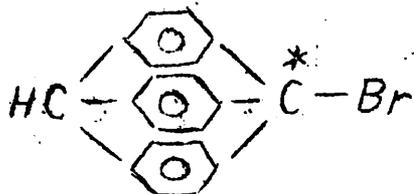
Quel est le mécanisme de cette réaction si



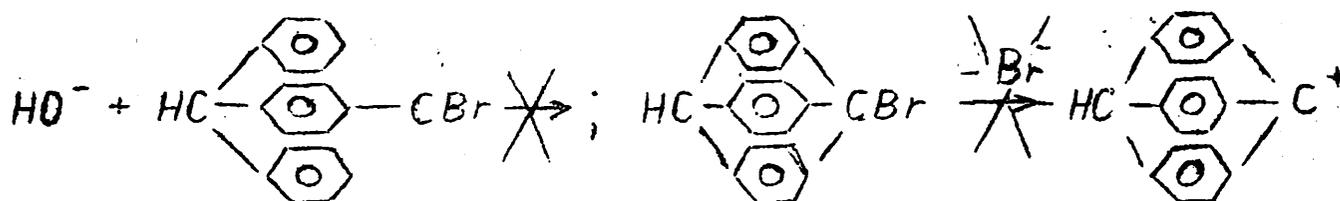
Argumentez votre point de vue.

Problème N 3.

Pourquoi bromo-1-triptycène ne s'hydrolyse pas même dans les conditions dures ?



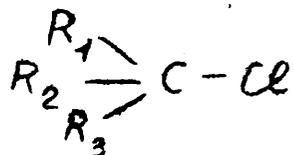
Modèle de réponse: Il est connu que l'hydrolyse des dérivés halogènes se passe soit d'après le mécanisme  $S_N1$ , soit d'après le mécanisme  $S_N2$ . Dans le cas donné le mécanisme ne se réalise pas car l'attaque nucléophile de l'arrière du carbone marqué est impossible à cause des difficultés stériques. En même temps le mécanisme  $S_N1$  est impossible à cause d'une grande instabilité du carbocation qui doit se former à la suite de la dissociation du bromo-1-triptycène



L'instabilité du carbocation mentionné s'explique parce qu'il ne peut pas devenir plan car sa structure est cyclique.

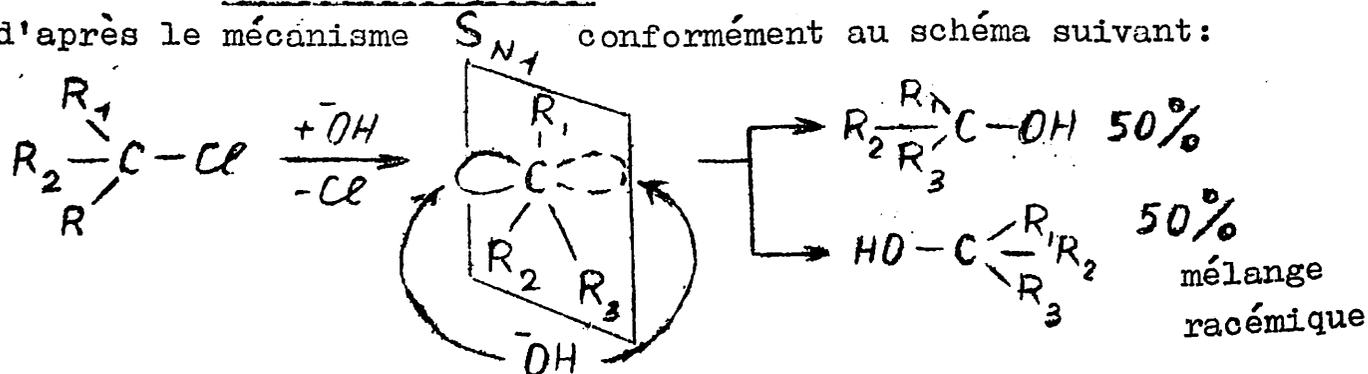
Problème N 4.

Quel est le mécanisme de l'hydrolyse du composé actif optiquement si



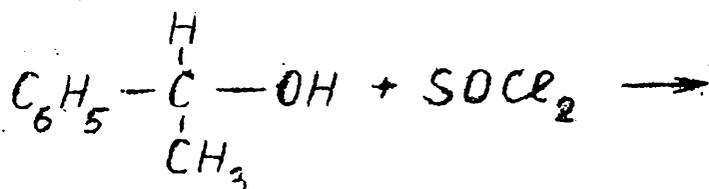
- a) l'alcool qui se forme ne possède pas l'activité optique
- b) l'alcool est actif optiquement.

Modèle de réponse: Dans le 1<sup>er</sup> cas la réaction se passe d'après le mécanisme  $S_N1$  conformément au schéma suivant:



Problème N 5.

Quel sera le résultat stéréochimique de la réaction suivante;



actif optiquement

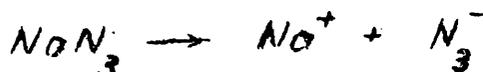
Problème N 6.

La vitesse de la réaction

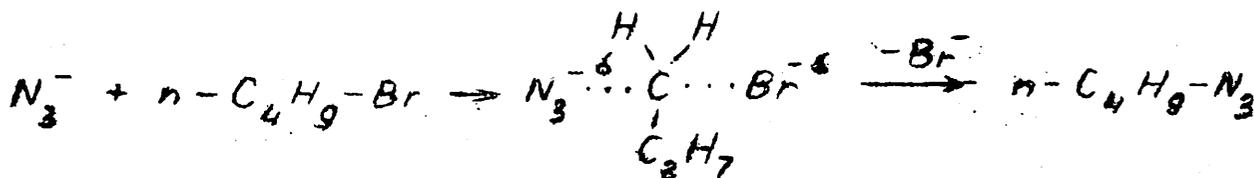


augmente de 20 000 fois lors qu'on remplace le méthanol comme solvant par l'hexaméthylphosphotriamide. Expliquez le phénomène observé.

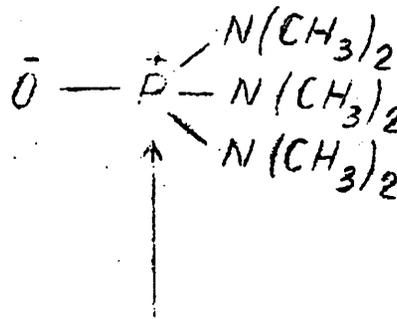
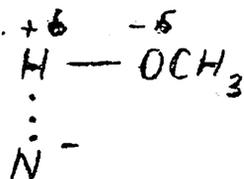
Modèle de réponse: La réaction en question représente un cas particulier des réactions  $\text{S}_{\text{N}}2$  :



azido-anion



Si l'on compare la polarité de 2 solvants, on trouve que la polarité de l'hexaméthylphosphotriamide ( $\mu = 5,54 \text{ D}$ ) est supérieure à celle du méthanol ( $\mu = 2,87 \text{ D}$ ). Ainsi, les processus de solvation qui facilitent toutes les réactions ioniques, sont plus forts dans le cas de l'hexaméthylphosphotriamide. Mais la cause essentielle consiste en ce que ce dernier ne solvate que les cations tandis que le méthanol solvate les anions aussi bien que les cations. Alors, dans le hexaméthylphosphotriamide les azido-anions non-solvatés sont beaucoup plus "agressifs" que ceux solvatés dans le méthanol.



l'extrémité positive du dipôle est bloquée stériquement

### 3.2. Substitution électrophile.

#### Problème N 1.

Décrivez le mécanisme de la réaction

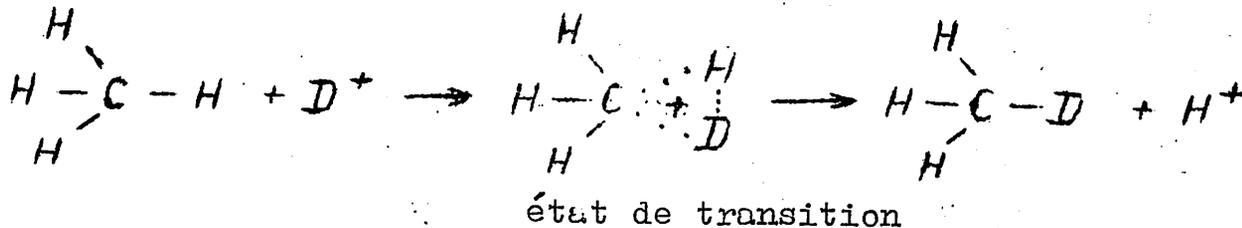


si la vitesse de cette réaction est soumise à l'équation cinétique suivante

$$V = k [\text{CH}_4] [\text{D}]$$

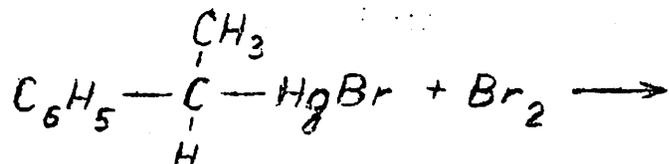
Modèle de réponse: A partir de l'équation cinétique on peut faire la conclusion que 2 particules,  $\text{CH}_4$  et  $\text{D}^+$  participent au stade le plus lent qui détermine la vitesse totale du processus.

Ainsi, nous avons le mécanisme :



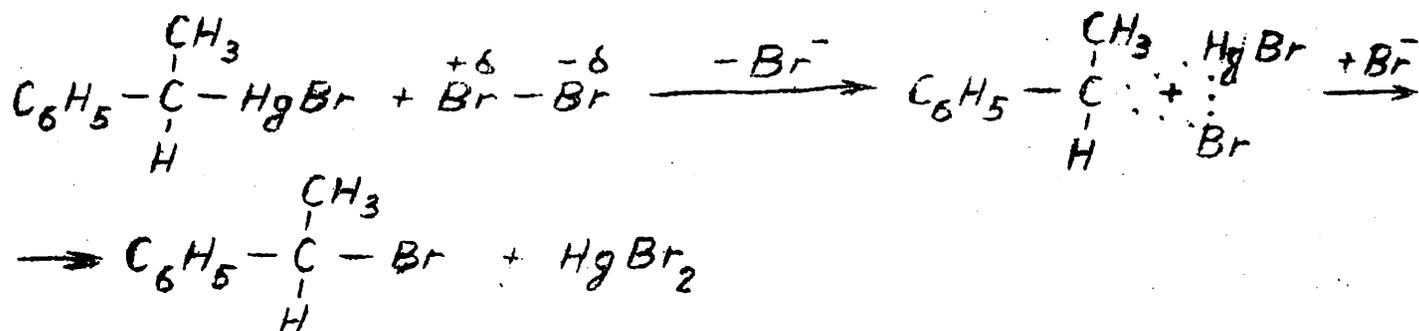
#### Problème N 2

Quel sera le résultat stéréochimique de la réaction



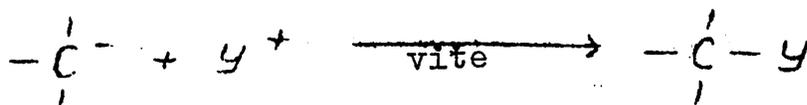
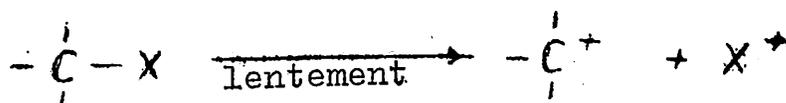
s'il est connu que la réaction se passe d'après le mécanisme  $S_{E2}$ ?

Modèle de réponse: Les réactions  $S_{E2}$  sur l'atome de carbone saturé se passent par l'état de transition à 3 centres avec 2 électrons délocalisés (regardez problème N 1). Il est évident que cet état de transition n'est possible que dans le cas où l'électrophile attaque l'atome de carbone du côté du groupement partant. Alors, dans le cas donné l'atome de carbone asymétrique conserve sa configuration et le produit de réaction sera actif optiquement:



Problème N 3.

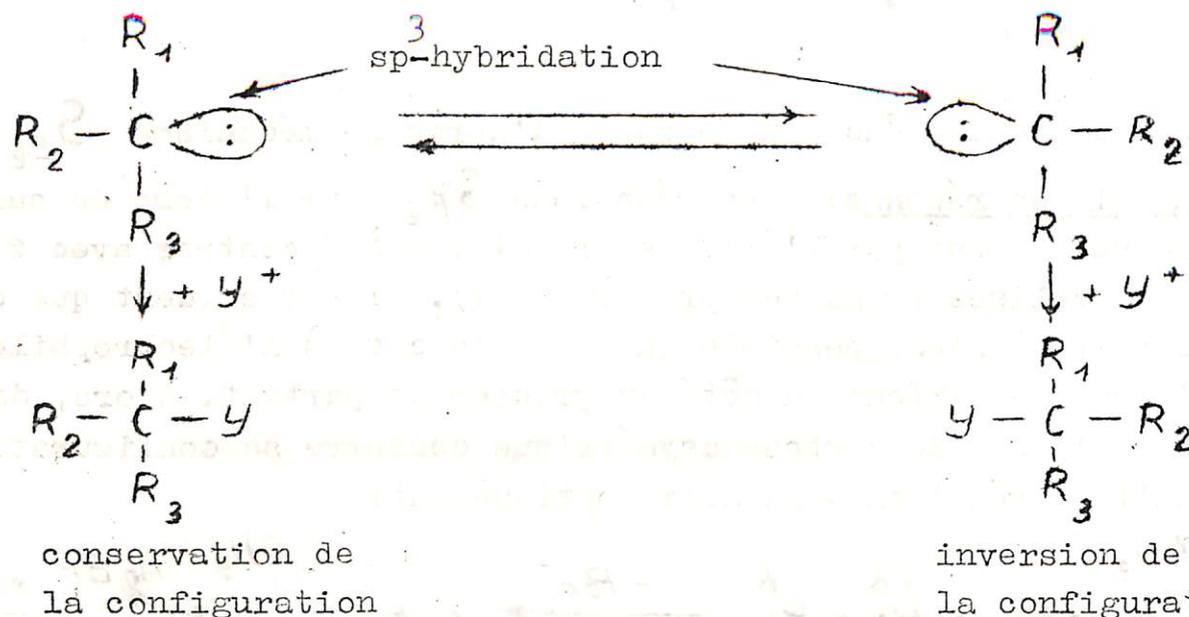
Il est connu que les réactions classiques  $S_{E1}$  sur l'atome de carbone saturé se passent d'après le schéma général:



Quel doit être le résultat stéréochimique de cette réaction dans le cas où la substitution se passe sur l'atome de carbone asymétrique?

Modèle de réponse: Comme il résulte du schéma général, les

les réactions  $S_{E1}$  passent par la formation du carbanion intermédiaire. Ce dernier change facilement sa configuration:

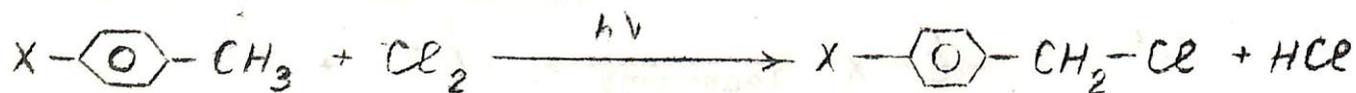


Ainsi, en fonction des conditions (vitesse de l'attaque électrophile, solvatation etc.) la réaction conduit à la racémisation ou bien à la formation d'un mélange des antipodes optiques où l'isomère avec la configuration conservée prédomine.

### 3.3. Substitution radicalaire.

#### Problème N 1.

La vitesse de la réaction

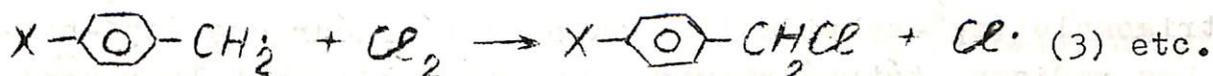
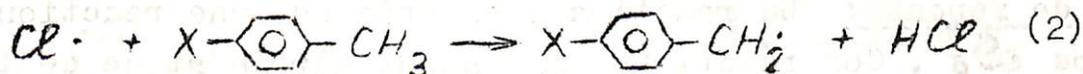


change en fonction de la nature de "X" de la façon suivante:

X	-NO <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-
Vitesse relative	1	20	30

Expliquez le phénomène observé.

Modèle de réponse: C'est une réaction en chaîne du type qui se passe d'après le schéma



C'est la réaction (2) qui détermine la vitesse totale du processus. Ce stade représente l'attaque radicalaire sur le groupe méthylique du méthylbenzène p-substitué. Les radicaux représentent à leur tour les particules électronodéficientes (électrophiles) c'est à dire ils attaquent plus facilement les atomes sur lesquels la densité électronique est élevée. Voilà pourquoi les donneurs des électrons ( $-\text{CH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ ) facilitent l'attaque radicalaire et les accepteurs des électrons gênent cette attaque.

### Problème N 2.

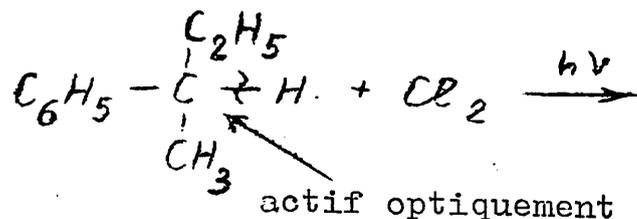
De quelle façon l'augmentation de la température doit influencer sur la différence relative des vitesses de chloruration photochimique des méthylbenzènes p-substitués (voir le problème N 1).

### Problème N 3.

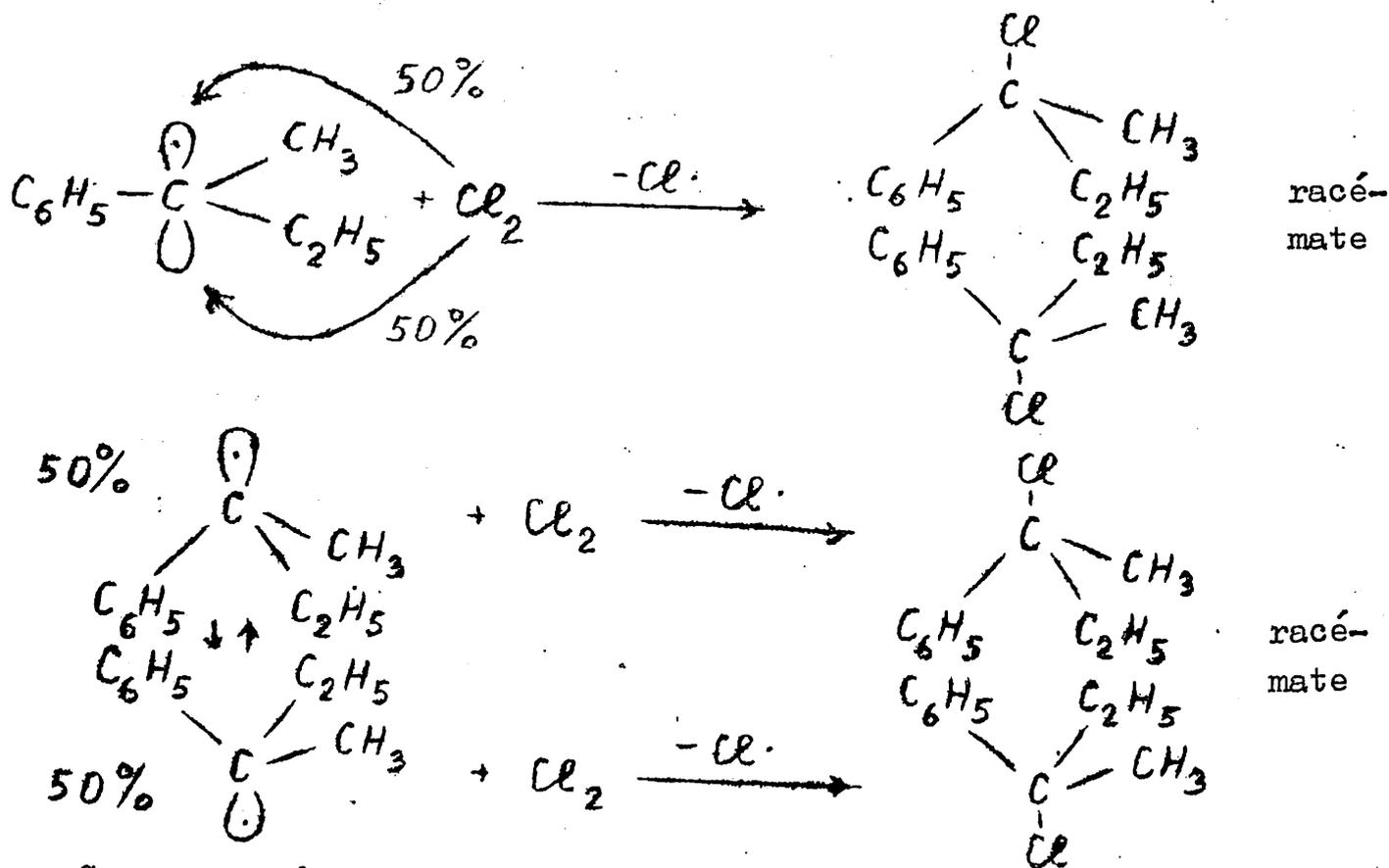
La chloruration directe des alcanes ne s'effectue que sous l'action de la lumière UV ou bien à la température  $\sim +300^\circ\text{C}$ . En même temps la fluoruration des alcanes se passe très vite même à la température ordinaire dans l'obscurité. Expliquez cette différence en tenant compte des énergies des liaisons  $\text{C}-\text{F}$  et  $\text{C}-\text{Cl}$  (455 et 333 k-joule/mole respectivement) et des liaisons  $\text{F}-\text{F}$  et  $\text{Cl}-\text{Cl}$  (158 et 242 k-joule/mole respectivement).

### Problème N 4.

Quel sera le résultat stéréochimique de la réaction:



Modèle de réponse: La réaction présentée est une réaction en chaîne du type  $S_R$ . Ces réactions se passent par le stade de la formation des radicaux hydrocarbonés libres. Ces derniers ont une structure trigonale ( $sp^2$ -hybridation) ou bien tétraédrique ( $sp^3$ -hybridation). Les radicaux tétraédriques changent facilement leur configuration. Ainsi, dans le cas donné 2 variantes sont possibles:

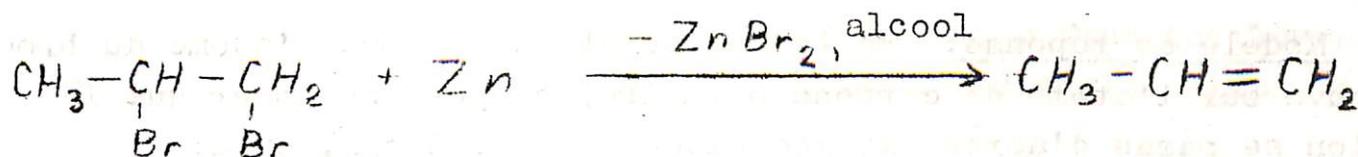


Comme il résulte des schémas présentés dans tous les cas la substitution radicalaire sur l'atome de carbone asymétrique conduit à la racémisation.

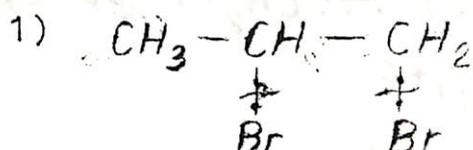
4. Réactions d'élimination ionique.

Problème N 1.

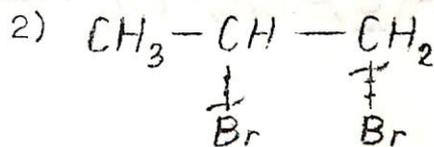
Proposez le mécanisme de la réaction suivante:



Modèle de réponse: Le sens essentiel de la réaction présentée consiste en rupture de 2 liaisons C-Br, où 2 variantes sont possibles:

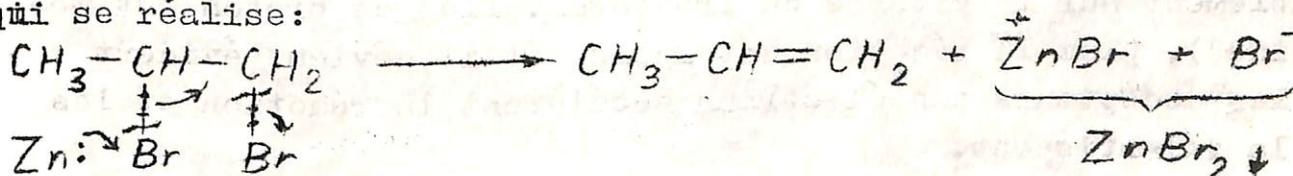


élimination  
radicalaire



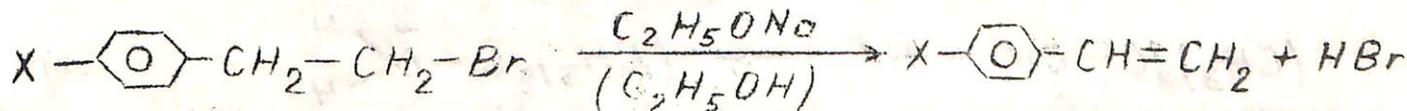
élimination  
ionique

En présence de Zn qui est très électropositif et dont les atomes possèdent une paire électronique libre c'est la 2<sup>ème</sup> variante qui se réalise:



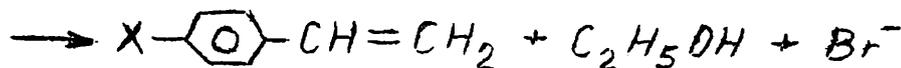
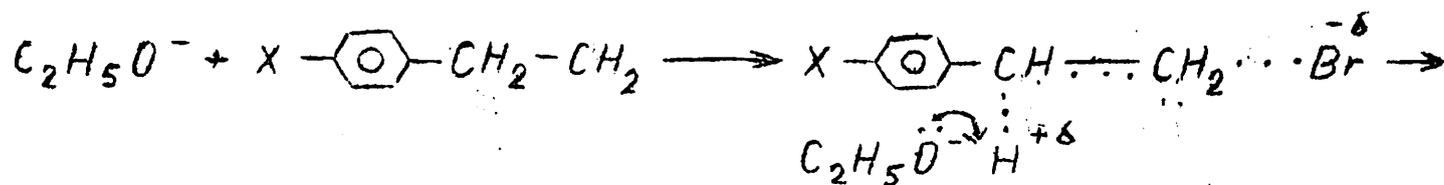
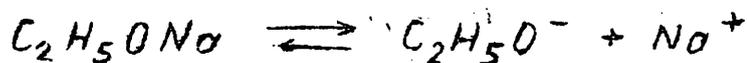
Problème N 2.

Expliquez les différences dans les vitesses relatives pour la réaction suivante:



X	-OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	-Cl	-C(=O)-CH <sub>3</sub>	-NO <sub>2</sub>
vitesse relative	0,38	0,55	1	4,55	40,49	1790

Modèle de réponse: En tenant compte de ce que l'atome du brome se trouve sur l'atome de carbone primaire, on peut supposer que la réaction se passe d'après le mécanisme E<sub>2</sub>. Alors, on a:



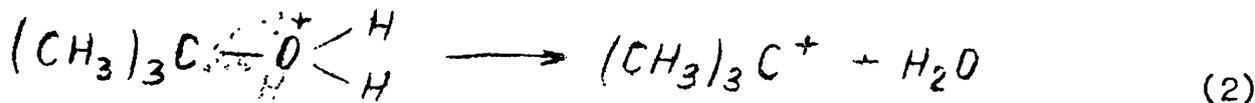
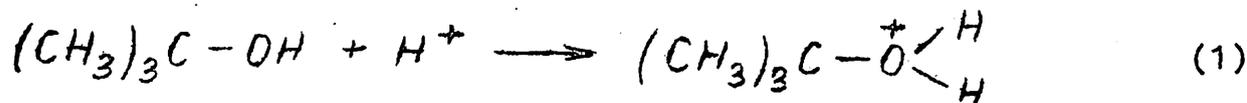
état de transition

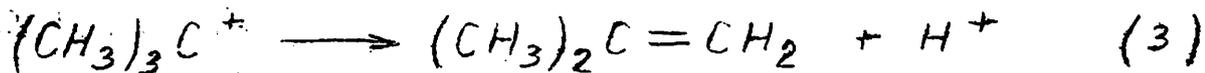
Il en résulte que la facilité de l'arrachement du proton influe considérablement sur la vitesse du processus. Plus ce proton est mobile ("acide"), plus la réaction est rapide et il devient évident pourquoi les accepteurs des électrons accélèrent la réaction et les donneurs la ralentissent.

Problème N 3.

Quel est le mécanisme de la déshydratation de l'alcool tertiobutylique dans le milieu acide?

Modèle de réponse:





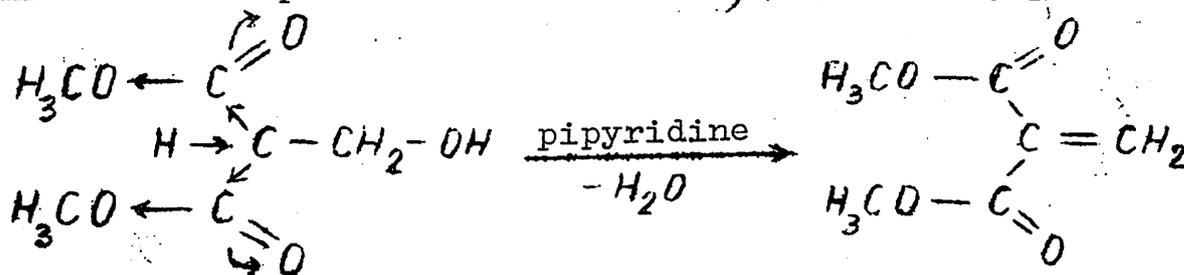
C'est le stade (2) qui détermine la vitesse totale du processus. L'acide joue le rôle d'un catalyseur car l'arrachement de la molécule neutre de l'eau se passe beaucoup plus facilement par comparaison avec l'arrachement de l'anion d'hydroxyle. Ainsi, c'est le cas du mécanisme  $E_1$ .

Problème N 4.

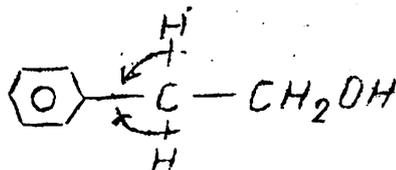
Quel est le mécanisme de la déshydratation du phényl-2-éthanol dans le milieu alcalin si la réaction est soumise à l'équation cinétique du 1<sup>er</sup> ordre

$$V = K [\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}]$$

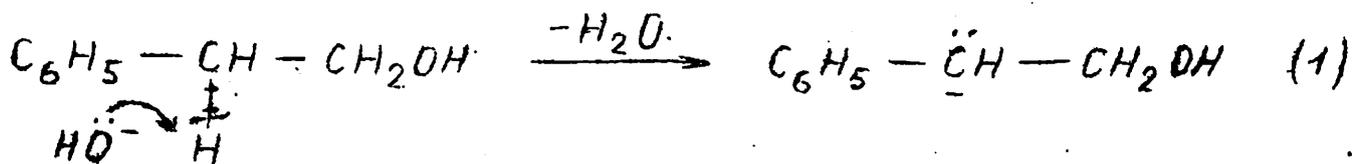
Modèle de réponse: La déshydratation dans le milieu alcalin ne se passe effectivement que pour les alcools dont les molécules renferment les protons mobiles à la  $\beta$ -position, p.ex.:



Dans ce cas la mobilité des  $\beta$ -protons est conditionnée par l'effet de l'hyperconjugaison:



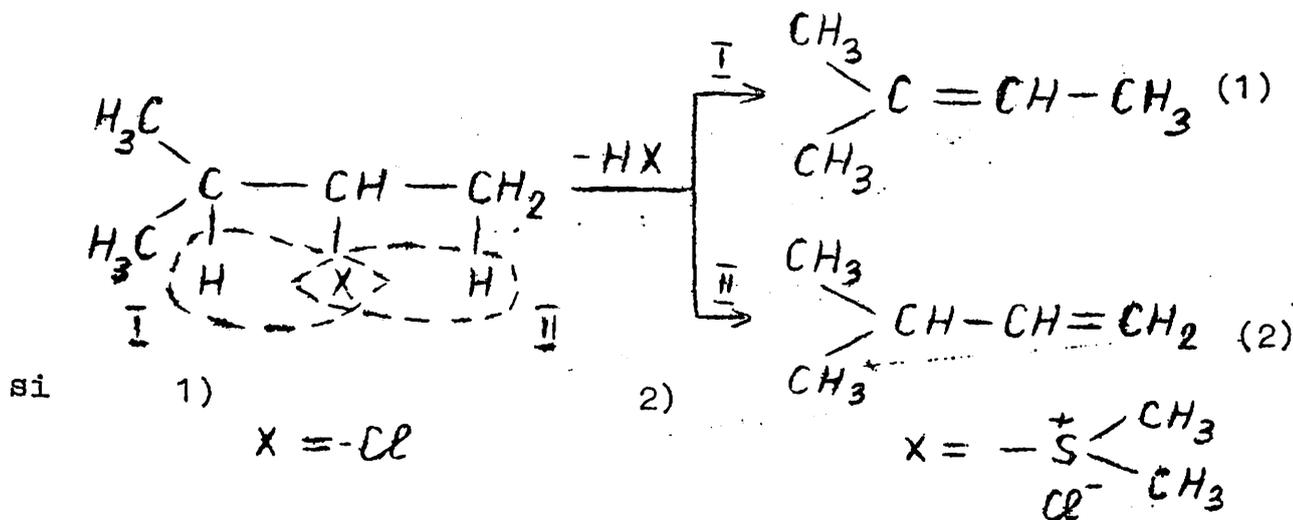
Alors, il est logique de supposer que la réaction commence par l'arrachement du proton mobile sous l'action d'une base. Dans le cas donné on a:



En tenant compte de l'équation cinétique on peut faire la conclusion que c'est la réaction (2) qui détermine la vitesse totale du processus ( $E_{1cB}$ ).

Problème N 5.

Quel sera la direction prédominante de la réaction

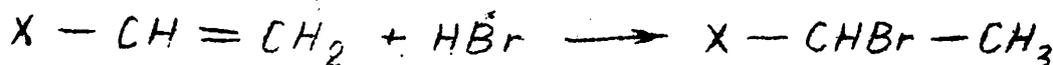


5. Réactions d'addition.

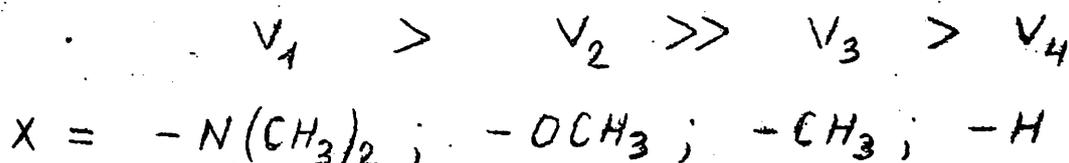
5.1. Addition électrophile.

Problème N 1.

La vitesse de la réaction

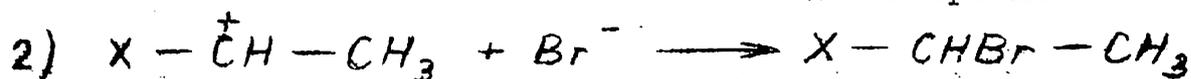
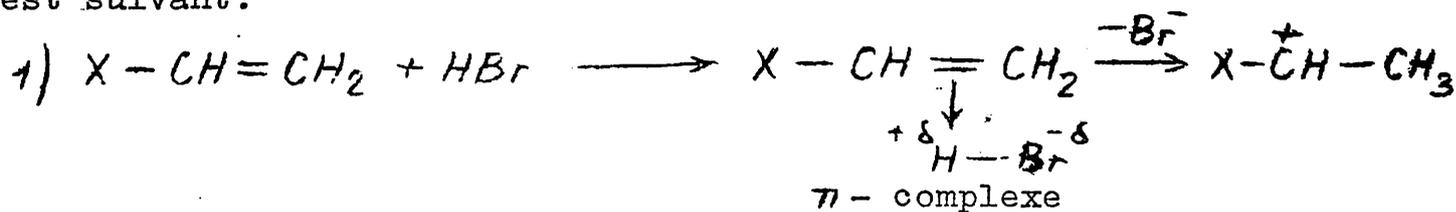


change de la façon suivante en fonction de la nature de X:

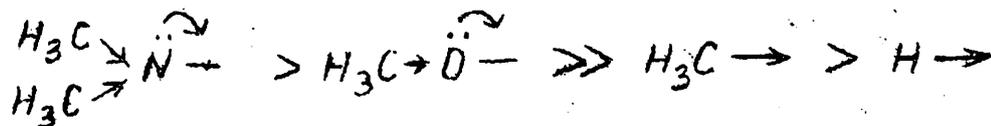


Expliquez cette différence dans les vitesses.

Modèle de réponse: C'est une réaction  $A_E$ . Son mécanisme est suivant:

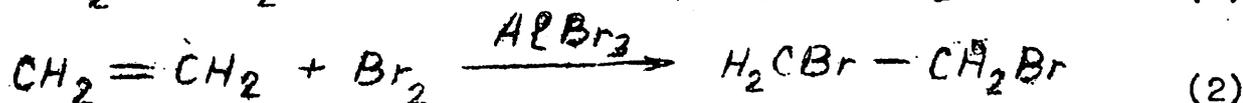
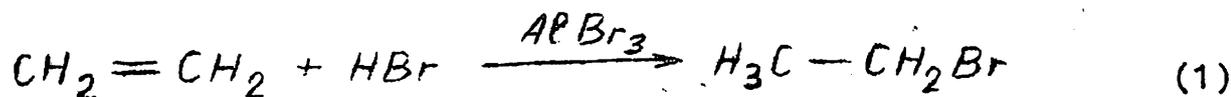


Le stade (1) est plus lent et il détermine la vitesse totale du processus. Ce stade représente l'attaque électrophile sur la liaison double. Il est évident que plus cette liaison est nucléophile, plus l'attaque est facile. A son tour, la nucléophilité de la liaison double est directement proportionnelle à la force dative du substituant X. Cette force diminue en succession suivante:



Problème N 3.

Laquelle de 2 réactions suivantes se passe plus vite si les conditions sont toujours les mêmes:



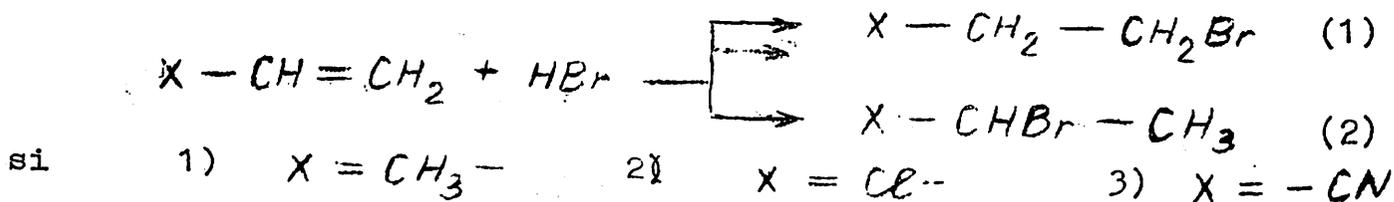
Modèle de réponse: En présence du catalyseur (  $AlBr_3$  ) les réactions données s'effectuent d'après le mécanisme  $A_E$ . La vitesse des réactions  $A_E$  est déterminée par l'attaque électrophile sur la liaison double:



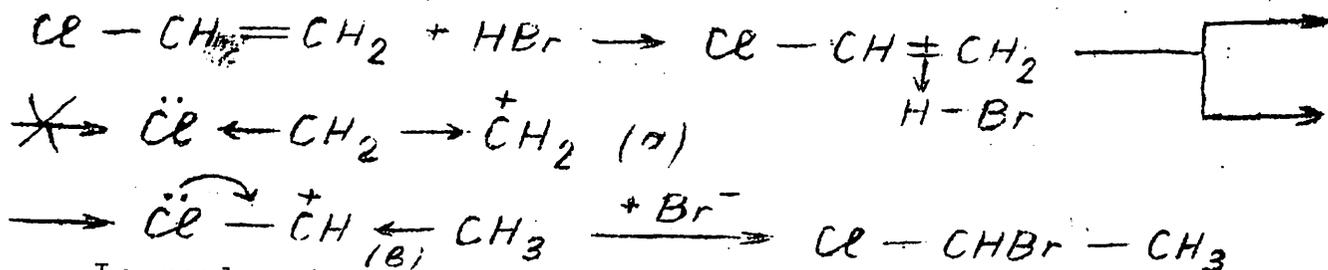
La facilité de cette attaque dépend de l'électrophilicité du réactif  $X^+$ . Dans ce cas nous avons  $X = H^+$  (1) et  $X = Br^+$  (2). Alors la réaction (2) se passe plus vite car  $Br^+$  est plus électrophile que  $H^+$ .

Problème N 3.

Quelle sera la direction prédominante de la réaction



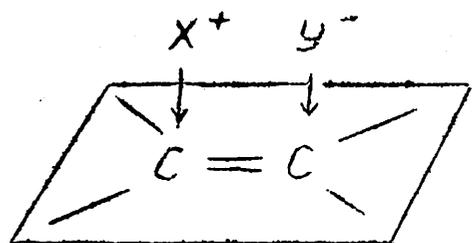
Modèle de réponse: Dans le 2<sup>ème</sup> cas ( $X = -Cl$ ) on a:



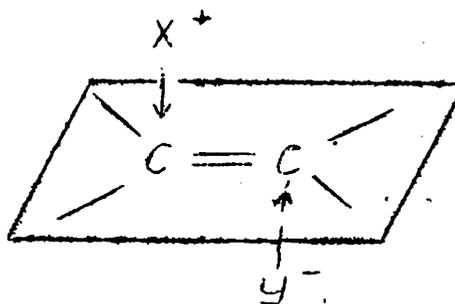
Le carbocation (B) se forme plus vite car il est plus stable que le carbocation ( $\alpha$ ). Alors dans le cas donné c'est la direction (2) qui prédomine.

Problème N 4.

Laquelle de 2 schémas stéréochimiques d'addition électrophile prédomine et pourquoi?

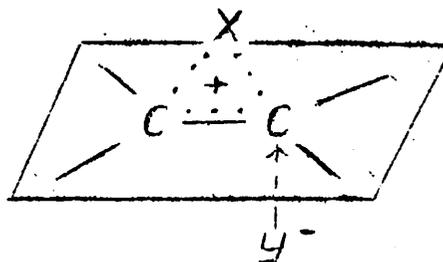
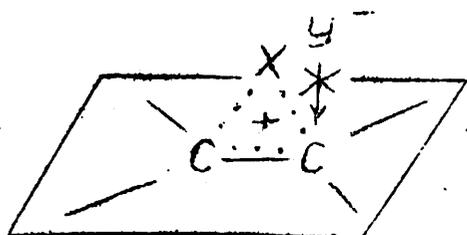


cis-addition



trans-addition

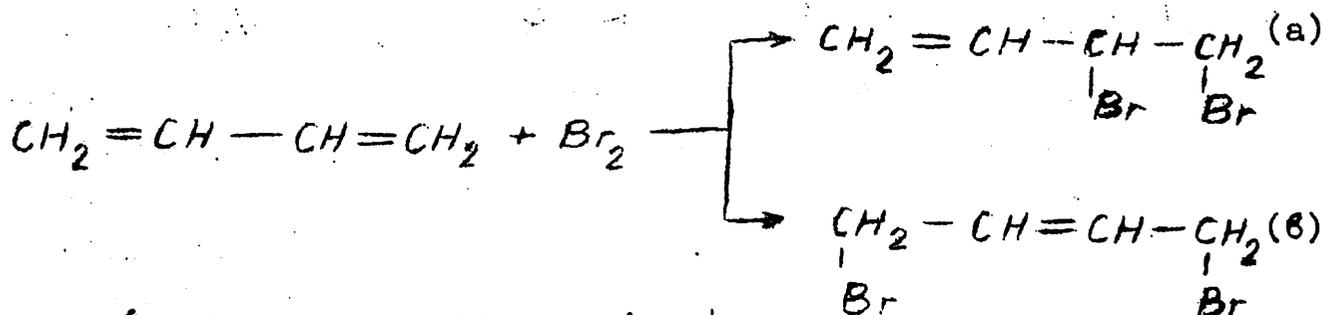
Modèle de réponse: La pratique montre que la plupart des réactions  $A_E$  se passent comme trans-addition. Cela s'explique par les particularités de la structure du  $\pi$ -complexe qui se forme au cours de ces réactions:



Il est évident que la cis-addition est gênée du point de vue stérique tandis que celle trans- se réalise librement.

Problème N 5.

L'addition des halogènes sur le butadiène-1,3 se passe d'après le schéma suivant:



Répondez aux questions suivantes:

- 1) Pourquoi on obtient 2 isomères?

2) Comment l'augmentation de la température et la nature de l'halogène influent-elles sur le rapport des quantités d'isomères?

5.2. Addition radicalaire.

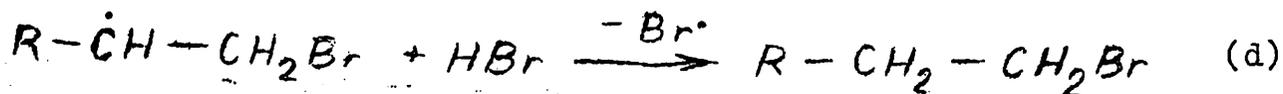
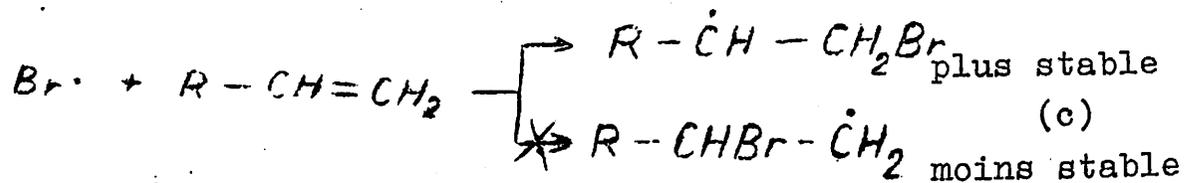
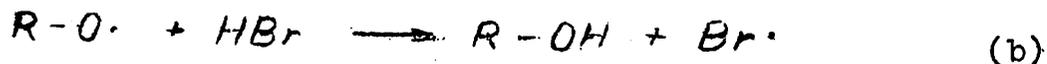
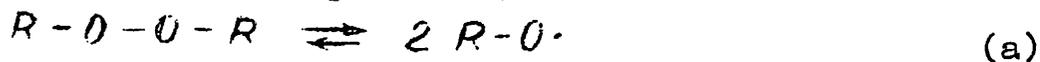
Problème N 1.

Décrivez le mécanisme de l'addition du chlore sur le benzène sous l'action de la lumière ultraviolette.

Problème N 2.

Pourquoi on n'observe l'effet de peroxyde de Harrache que dans le cas d'addition de  $HBr$  ?

Modèle de réponse: L'effet de peroxyde de Harraché consiste en ce qu'en présence des peroxydes  $HBr$  s'additionne aux oléfines asymétriques contre la règle de Markovnikov. Cela s'explique par le changement du mécanisme de la réaction (électrophile en absence des peroxydes, radicalaire en leur présence):



Dans le cas de  $HBr$  les réactions (c) et (d) sont exothermiques et la réaction (b) n'exige pas beaucoup d'énergie. Dans le cas de  $HF$  la formation du  $F\cdot$  exige trop d'énergie et ne se passe pas conformément à l'équation (b). Dans le cas de  $HJ$  le radical  $J\cdot$  se forme très facilement mais il est trop passif pour développer une réaction en chaîne. En ce qui concerne l'addition de  $HCl$ , cette ré-

action est plus proche de l'addition de  $HBr$  d'après ses caractéristiques énergétiques. C'est pourquoi il est connu même quelques cas de l'addition radicalaire de

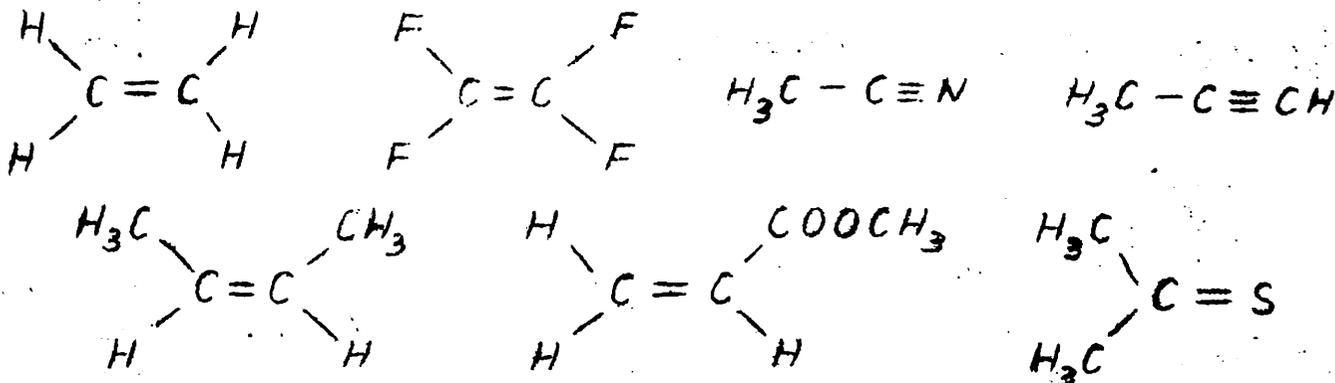
5.3. Addition nucléophile.

Problème N 1.

Décrivez le mécanisme de l'hydrolyse de l'acétonitrile jusqu'à l'acétamide dans le milieu alcalin.

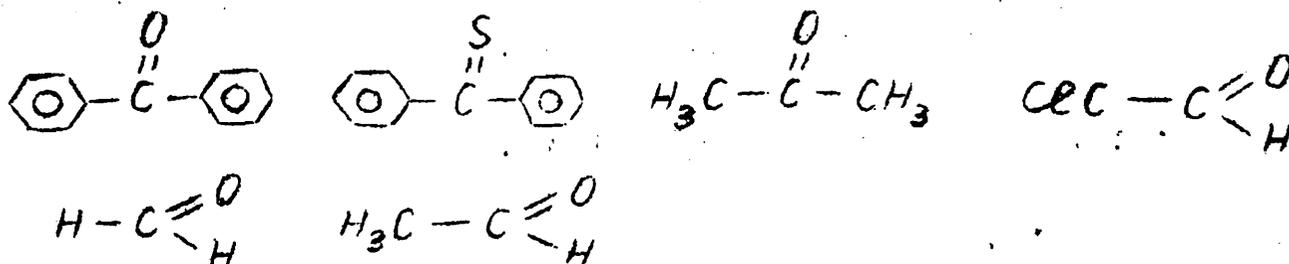
Problème N 2.

Faites les conclusions à propos de la réactivité des liaisons multiples indiquées vis à vis aux nucléophiles:



Problème N 3.

Disposez les composés ci-dessous en ordre de diminution de leur réactivité envers les nucléophiles:



Problème N 4.

Décrivez le mécanisme de l'addition de  $HCN$  à l'acétylène en présence de  $KCN$ . Comment l'addition de  $HCl$  influe sur cette

réaction?

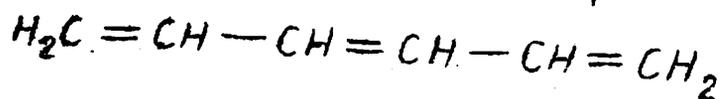
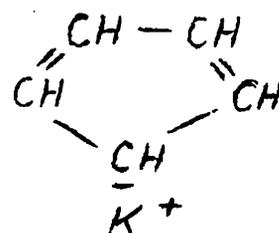
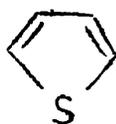
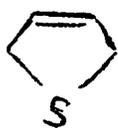
### 6.1. Aromaticité.

#### Problème N 1.

Qu'est-ce que c'est que les propriétés aromatiques? Quelle doit être la structure d'une molécule pour que cette molécule soit aromatique?

#### Problème N 2.

Lesquels parmi les composés présentés ci-dessous sont aromatiques et pourquoi?



#### Problème N 3.

L'énergie de conjugaison du benzène est égale à 155 k-joule/mole tandis que celle du naphthalène à 256 k-joule/mole. Lequel de ces 2 composés est plus aromatique et qu'est-ce que cela signifie?

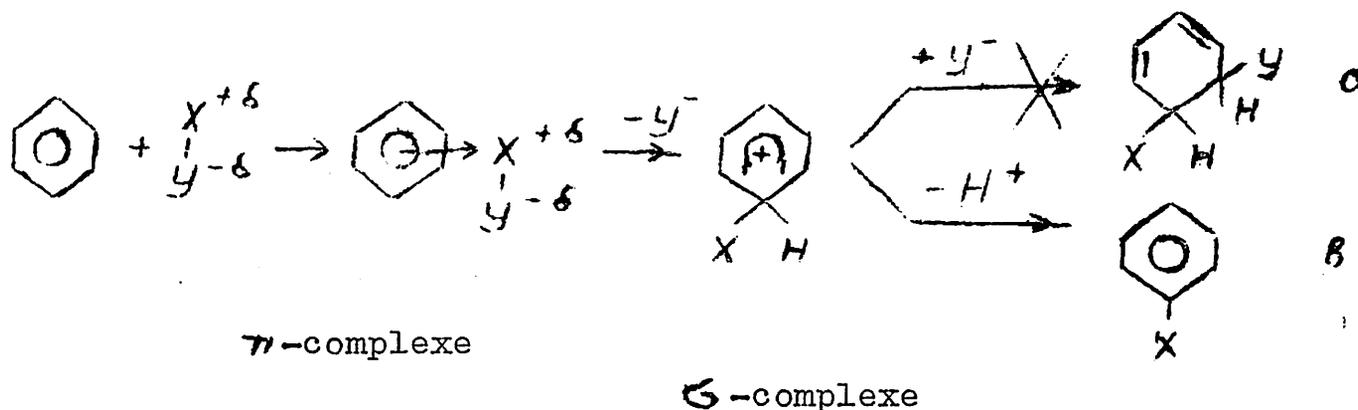
#### Problème N 4.

Expliquez pourquoi le pyrrole est acidophile tandis que le pyridine est très stable vis à vis aux acides?

### 6.2. Substitution électrophile.

#### Problème N 1.

L'interaction du benzène avec un réactif polaire  $\overset{+\delta}{X} - \overset{-\delta}{Y}$  peut être présentée par le schéma principal suivant:

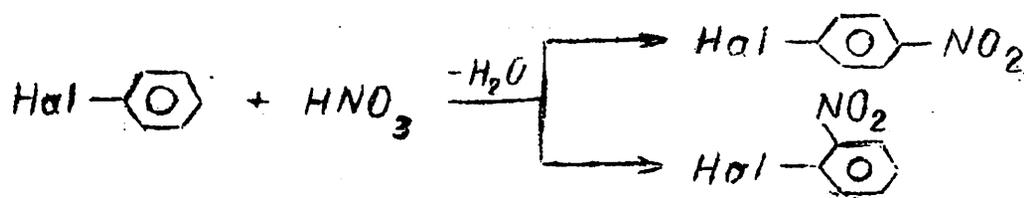


Répondez aux questions suivantes:

- 1) Pourquoi le réactif attaque la molécule du benzène par son extrémité positive (attaque électrophile)?
- 2) Pourquoi le  $\sigma$ -complexe se stabilise par l'arrachement du proton (substitution) et non par l'addition d'un nucléophile (addition)?
- 3) Lequel de 2 stades - l'addition d'un électrophile ou l'arrachement du proton - détermine la vitesse totale du processus? Comment peut-on prouver cela?

Problème N 2.

Expliquez le changement du rapport des *o*- et *p*-isomères qui a lieu au cours de la nitration des halogénobenzènes.



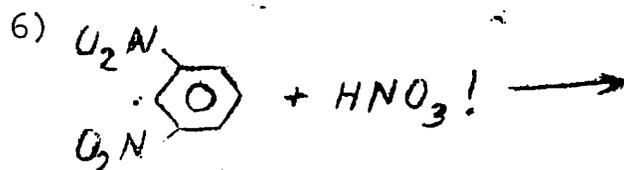
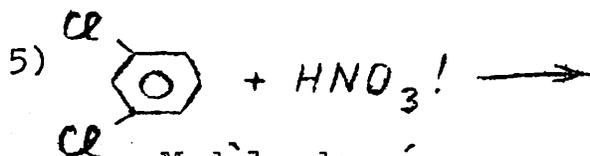
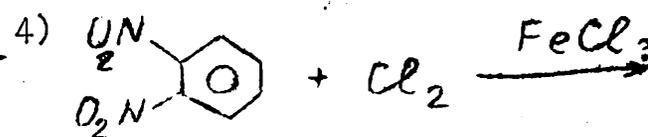
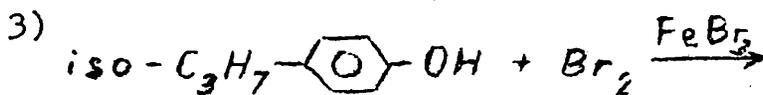
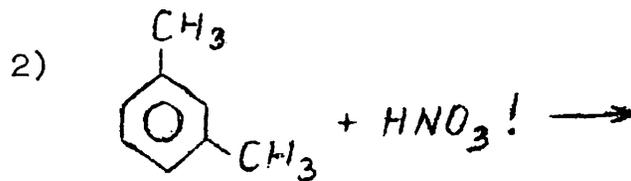
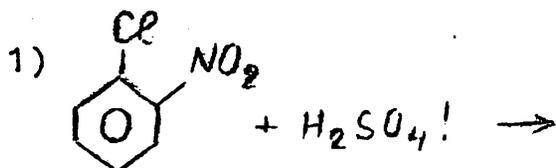
Halogène	F	Cl	Br	I
% de <i>p</i> -isomère	87	69	62	60
% de <i>o</i> -isomère	12	30	37	38

Modèle de réponse: Il est connu que tous les halogènes gênent la substitution électrophile par comparaison avec le benzène non-

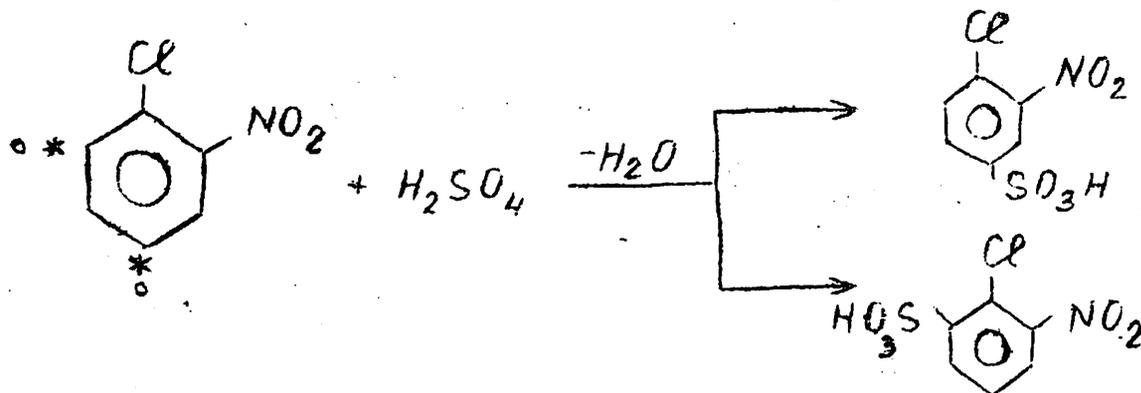
substitué. Cela s'explique par leur effet inductif négatif fort. Il est tout à fait naturel que cet effet se manifeste plus fortement à la o-position par comparaison avec p-position. D'autre côté, cet effet s'affaiblit du F au J.

Problème N 3.

Ecrivez les équations des réactions suivantes et donnez les explications nécessaires.



Modèle de réponse:



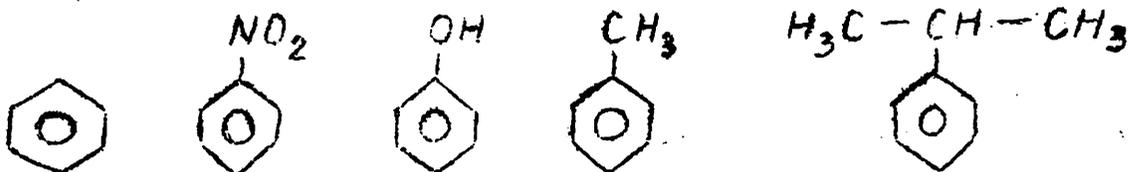
L'atome du chlore dirige les électrophiles aux positions marquées par " \* ". Le groupe nitré oriente les électrophiles aux positions marquées par " o ". Ainsi, nous avons dans ce cas l'orientation coïncidente.

Problème N 4.

Disposez les composés ci-dessous par ordre d'affaiblissement de

leur réactivité envers

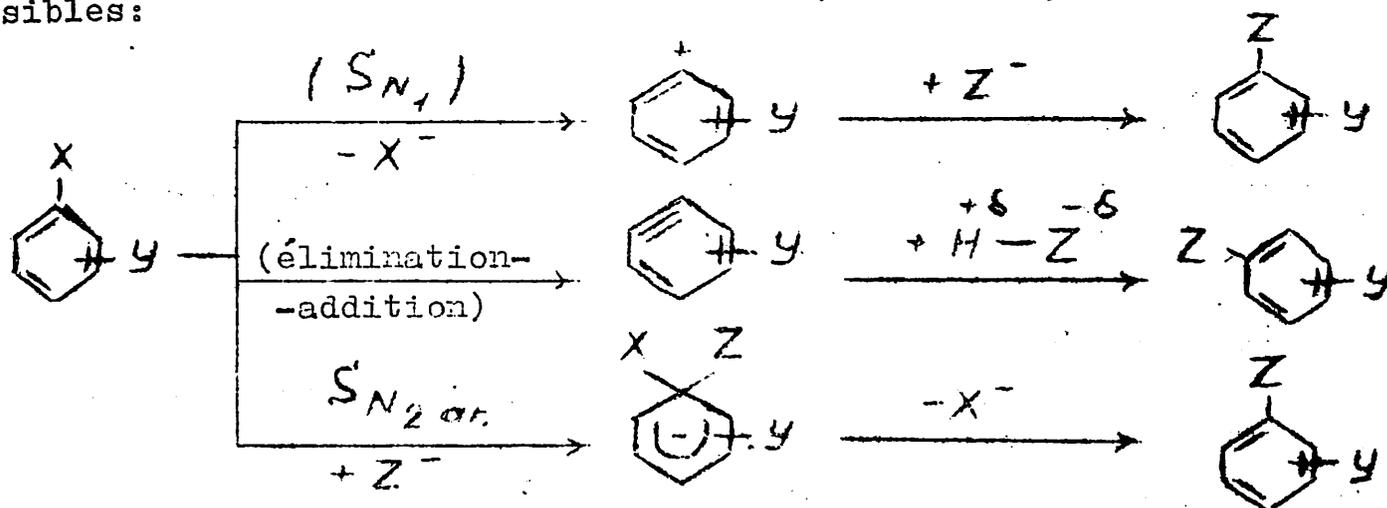
- 1)  $H_2SO_4!$       2)  $NO_2NH_2$



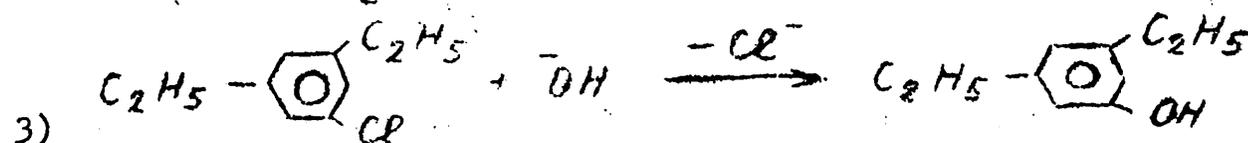
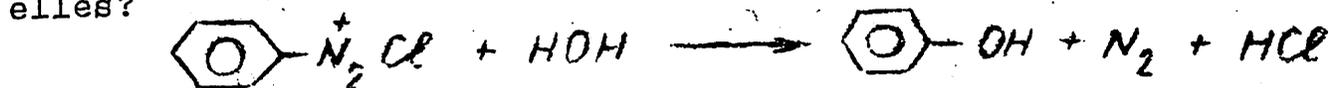
6.3. Substitution nucléophile.

Problème N 1.

En fonction de la nature du substrat la substitution nucléophile d'un groupe "X" sur le noyau aromatique s'effectue d'après les 3 schémas possibles:



Conformément à quel schéma les réactions suivantes se passent-elles?





Modèle de réponse: Le groupe diazoïque est très labile. Voilà pourquoi la 1<sup>ère</sup> réaction se passe d'après le mécanisme :



stade lent



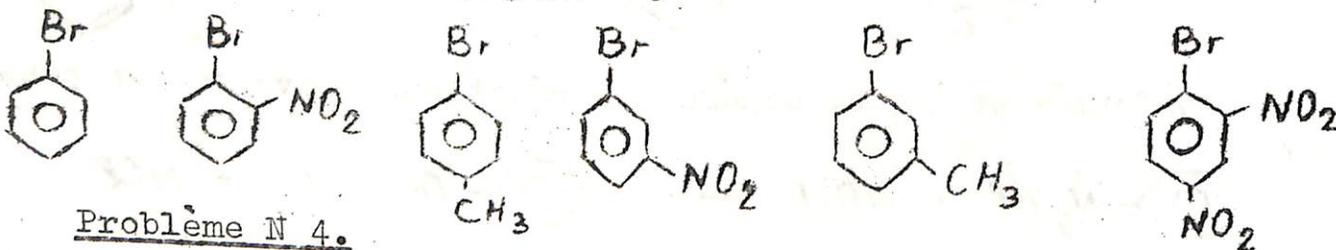
stade rapide

Problème N 2.

Expliquez les différences entre le mécanisme  $S_N2$  en série aliphatique et le mécanisme  $S_N2$  ar.

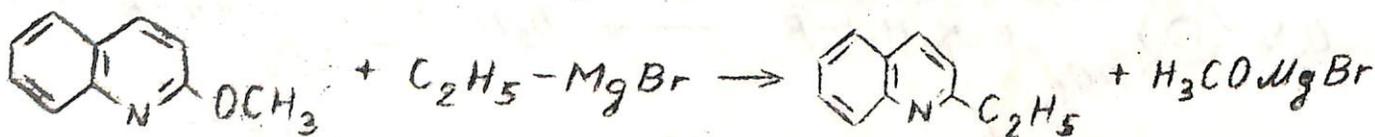
Problème N 3.

Disposez les composés suivants en ordre d'affaiblissement de leur réactivité envers  $NaOH$ .

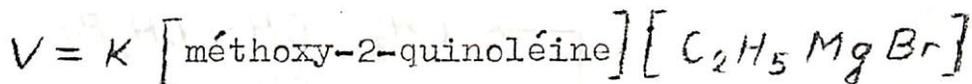


Problème N 4.

Proposez le mécanisme possible de la réaction



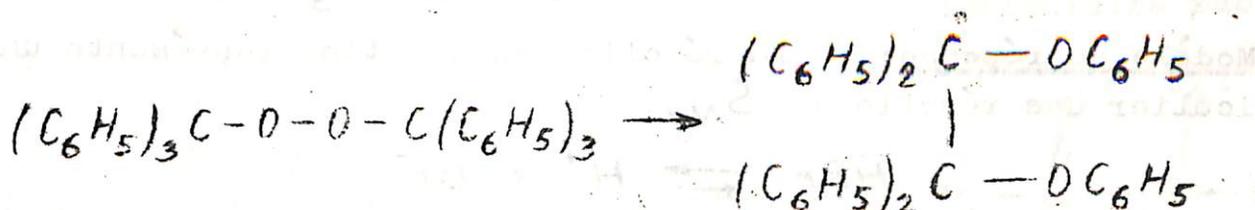
si sa vitesse est soumise à l'équation cinétique suivante:



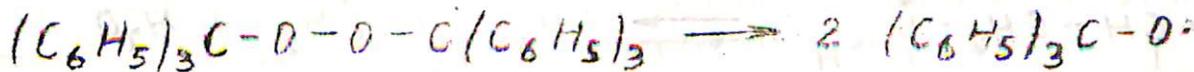
7. Reactions de transposition.

Problème N 1.

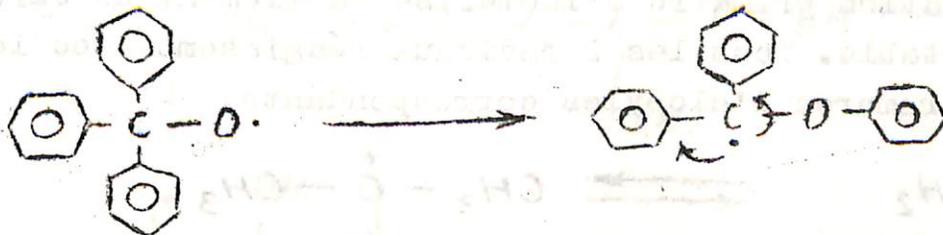
Ecrivez le mécanisme possible de la réaction suivante:



Modèle de réponse: Les peroxydes se décomposent facilement sous l'action de la lumière ou bien de la température élevée en formant les radicaux libres:



Le triphénylméthoxy-radical formé s'isomérise facilement en radical tertiaire conjugué qui est beaucoup plus stable.

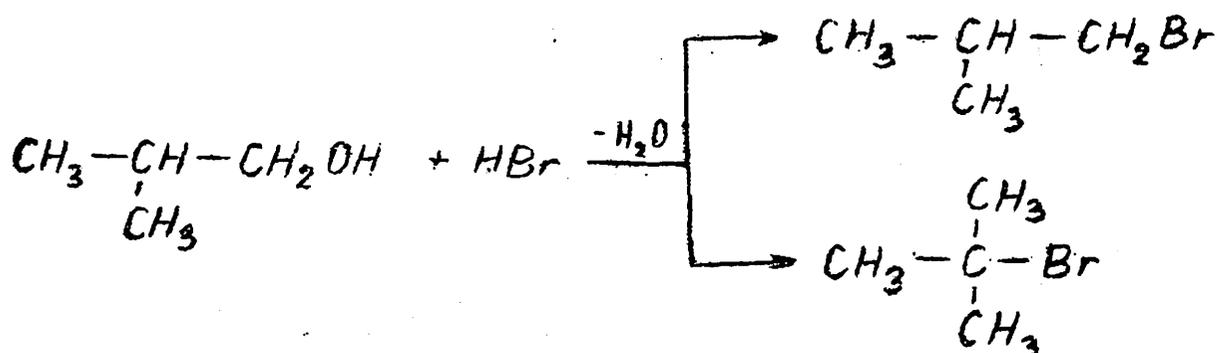


La récombinaison de ces radicaux tertiaires conduit à la formation du produit final:

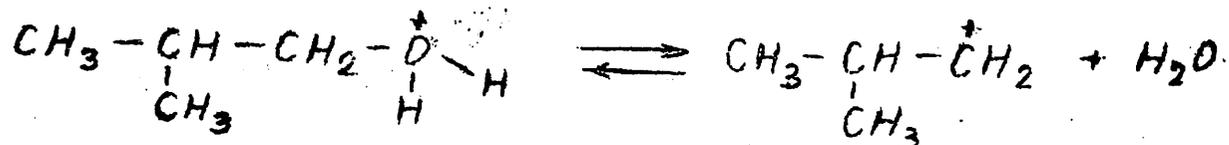
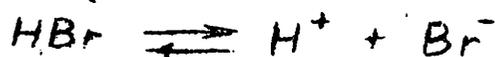


Problème N 2.

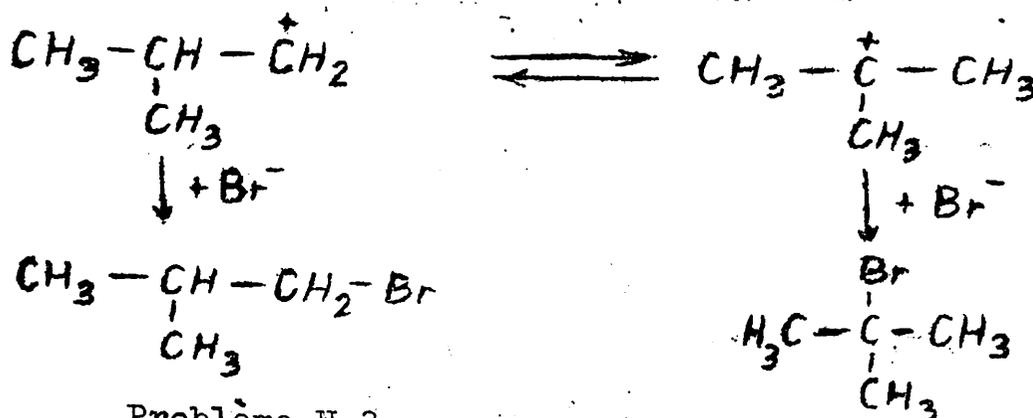
Expliquez la formation de 2 isomères au cours de la réaction suivante:



Modèle de réponse: La réaction en question représente un cas particulier des réactions  $S_N1$ :



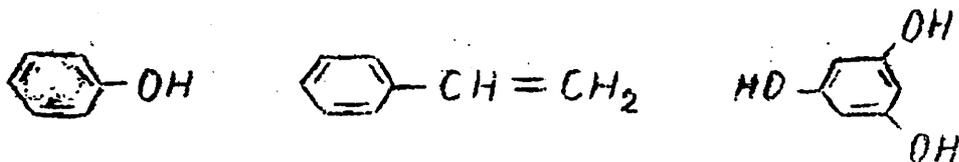
Le carbocation primaire s'isomérise facilement en carbocation tertiaire plus stable. Tous les 2 radicaux réagissent avec le  $\text{Br}^-$  en formant les bromures d'alcoyles correspondants:



Problème N 3.

Décrivez le mécanisme du regroupement benzylique s'il est connu qu'il se passe par la formation des oxanions intermédiaires



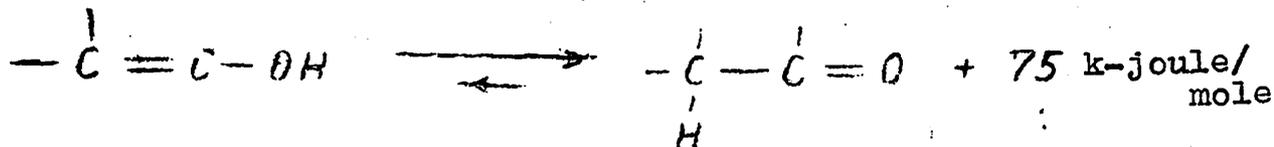


Ecrivez les formules des tautomères possibles.

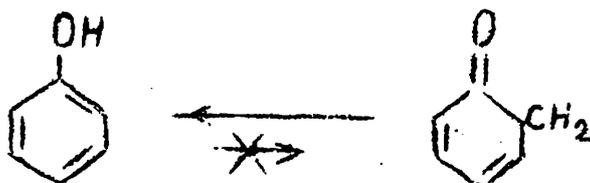
Problème N 2.

Pourquoi le phénol n'existe pratiquement que sous forme énolique tandis que la forme cétonique est bien connue pour le phloroglucine?

Modèle de réponse: Il est connu que la forme cétonique dans le cas général de 75 k-joule/mole est plus stable que la forme énolique:

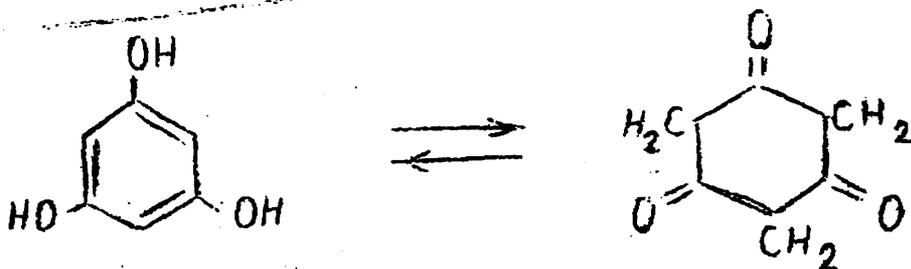


C'est pourquoi dans la plupart des cas l'équilibre cété-énolique est déplacé complètement vers la forme cétonique. Mais dans le cas du phénol la forme énolique est aromatique ( $E_{\text{conj.}} = 167,5 \text{ k-joule/mole}$ ), c'est-à-dire plus avantageuse du point de vue énergétique que celle cétonique. C'est pourquoi nous avons:



Dans le cas du phloroglucine la situation change. L'énergie de stabilisation de la forme cétonique ( $75 \times 3 = 225 \text{ k-joule/mole}$ ) devient plus grande que celle de la forme énolique.

C'est pourquoi pour le phloroglucine nous avons:



Problème N 3.

Expliquez la teneur différente de la forme énolique dans les composés carbonyles suivants:

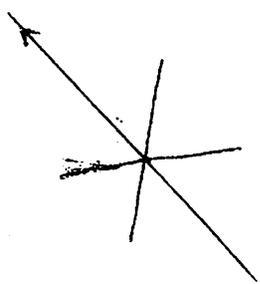
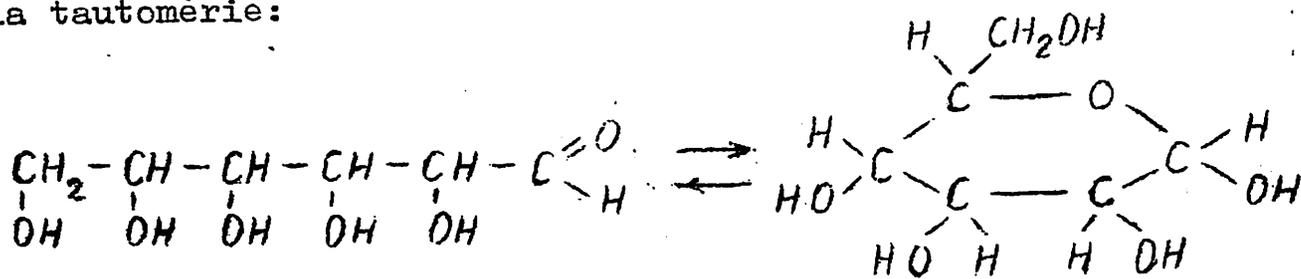
	Teneur de forme énolique %
$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_3$	0,00025
$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OC}_2\text{H}_5$	7,5
$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OC}_2\text{H}_5$	3,0
$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_3$ 	80

Problème N 4.

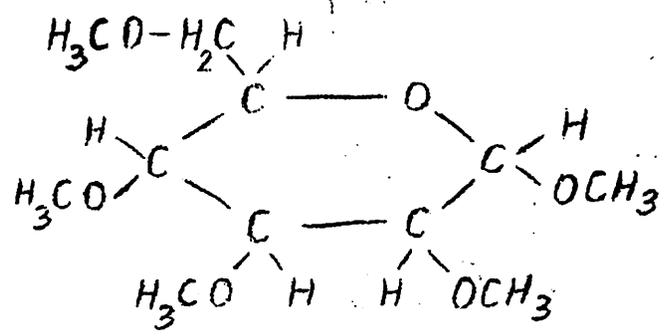
Pourquoi la méthylation du glucose à l'aide de l'iodure de méthyle conduit à la disparition des propriétés réductrices de la glucose?

Modèle de réponse: Le glucose représente un cas classique du composé capable à la tautomérie. Ses propriétés réductrices sont conditionnées par le tautomère en chaîne, qui représente un polyoxyaldéhyde. L'équilibre tautomérique est déplacée habituellement vers la forme cyclique. La méthylation achevée de cette forme sous l'action de l'iodure de méthyle conduit à la disparition complète de la forme en chaîne car le produit de la méthylation est incapable à

la tautomérie:



+ CH<sub>3</sub>I  
+ 5 NaOH  
- NaI  
- 5 H<sub>2</sub>O



Lecture recommandée

1. Julia "Mécanismes électroniques en chimie organique" (3.378).
2. Tchoubar B. "Mécanismes réactionnels en chimie organique"  
(3.164)
3. Breslow "Mécanismes et réactions organiques" (3.259)
4. Roberts, Kasserio "Chimie organique moderne" (3.544)
5. Kram, Hammond "Chimie organique" (3.243).
6. Savtchenko, "Cinetique des reactions organiques" ( brochure 3.595)