UNIVERSITE DE BISKRA

FACULTE DES SCIENCES EXACTES et SNV.

DEPARTEMENT : SCIENCES DE LA MATIERE

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2022/2023

Module :Chimie Organique –M I Matériaux et Pharmaceutique.

Durée **01 heure 30 mn.**

Contrôle

Question de cours : 1. Etudier l'action des dérivésdu borane sur les composés acétyléniques qui conduisent à la formation de composés cétoniques.

2. Soit la réaction suivante $CH_3\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle N_2^+}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_3 \xrightarrow{\text{Base forte } (E_1)} A + B + C$

Déterminer les structures de A,B et C. Quel est le produit majoritaire ?

Exercice 1.

1. On fait réagir l'éthanolate de sodium sur le composé $C_5H_{11}B_r$ (bromo-2 méthyl-2 butane) à 25°C selon le schéma suivant :

$C_5H_{11}Br$ + éthanolate de sodium ⟶ A (95%) + B (5%)**

1. Déterminer les structures développées des produits A et B. Par quels mécanismes sont-ils obtenus ? Argumenter vos réponses.
2. Discuter les pourcentages respectifs obtenus pour les produits A et B.

2. On procède maintenant au changement du réactif de la réaction **.

Quels réactif et solvant doit-on utiliser pour rendre le produit B majoritaire (augmenter son rendement). Expliquer.

Exercice 2.

On fait réagir une base très forte notée X sur un halogénure d'alkyle de formule brute C_4H_9Br,la réaction conduit à la formation de deux produits d'élimination,le produit A de formule brute C_4H_8 et un autre produit B

1/ Déterminer la structure du produit A tout en sachant qu'il est majoritaire, obtenu selon la règle de Hoffman – En déduire les structures développées de B ainsi que de la base forte X

2/En utilisant comme solvant de la réaction d'élimination le composé acétone CH_3COCH_3

Donner en détail son mécanisme qui conduit au produit C_4H_8

Le 18 janvier 2023 ***Bonne chance***

UNIVERSITE DE BISKRA

FACULTE DES SCIENCES EXACTES et SNV.

DEPARTEMENT : SCIENCES DE LA MATIERE

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2022/2023

Module :Chimie Organique –M I Matériaux et Pharmaceutique.

Durée **01 heure 30 mn.**

Contrôle

Question de cours : 1. Etudier l'action des dérivésdu borane sur les composés acétyléniques qui conduisent à la formation de composés cétoniques.

2. Soit la réaction suivante $CH_3\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle N_2^+}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_3 \xrightarrow{\text{Base forte } (E_1)} A + B + C$

Déterminer les structures de A,B et C. Quel est le produit majoritaire ?

Exercice 1.

1. On fait réagir l'éthanolate de sodium sur le composé $C_5H_{11}B_r$ (bromo-2 méthyl-2 butane) à 25°C selon le schéma suivant :

$C_5H_{11}Br$ + éthanolate de sodium ……> A (95%) + B (5%)**

1. Déterminer les structures développées des produits A et B. Par quels mécanismes sont-ils obtenus ? Argumenter vos réponses.
2. Discuter les pourcentages respectifs obtenus pour les produits A et B.

2. On procède maintenant au changement du réactif de la réaction **.

Quels réactif et solvant doit-on utiliser pour rendre le produit B majoritaire (augmenter son rendement). Expliquer.

Exercice 2.

On fait réagir une base très forte notée X sur un halogénure d'alkyle de formule brute C_4H_9Br,la réaction conduit à la formation de deux produits d'élimination,le produit A de formule brute C_4H_8 et un autre produit B

1/ Déterminer la structure du produit A tout en sachant qu'il est majoritaire, obtenu selon la règle de Hoffman – En déduire les structures développées de B ainsi que de la base forte X

2/En utilisant comme solvant de la réaction d'élimination le composé acétone CH_3COCH_3

Donner en détail son mécanisme qui conduit au produit C_4H_8

Le 18 janvier 2023 Bonne chance

• MASTER I
MATERIAUX et PHARMACEUTIQUE

A.U: 2022/202

CORRIGE TYPE
CONTRÔLE CHIMIE ORGANIQUE

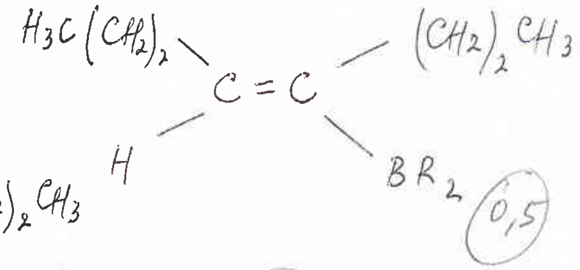
QUESTION DE COURS. 5.0 PTS

1. $CH_3(CH_2)_3C\equiv C-H \xrightarrow{R_2BH} CH_3(CH_2)_3CH=CHBR_2 \xrightarrow{H_2O_2,\ \bar{O}H}$

$[CH_3(CH_2)_3CH=CHOH] \xrightarrow{\text{Tautomérisation}} CH_3(CH_2)_4CHO$ Hexanal

A titre indicatif.

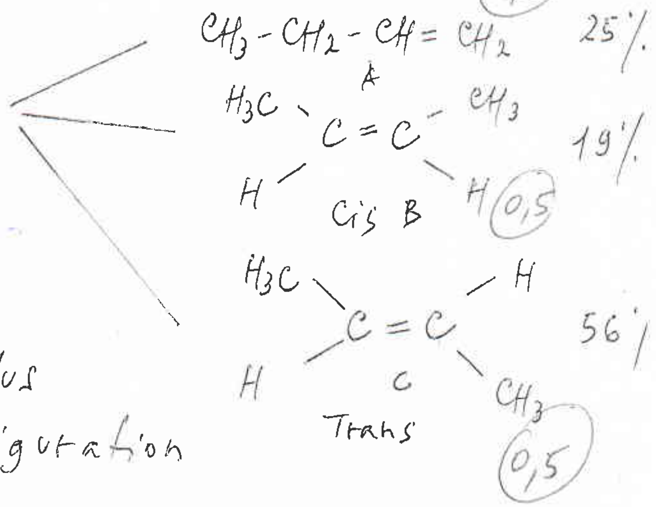
$CH_3(CH_2)_2C\equiv C(CH_2)_2CH_3$ (0,5) $\xrightarrow{R_2BH}$ (0,5)



$\xrightarrow{H_2O_2,\ \bar{O}H} CH_3(CH_2)_2CH=C(OH)(CH_2)_2CH_3$

$\xrightarrow{\text{Tautomérisation}} CH_3(CH_2)_3C(=O)(CH_2)_2CH_3$. Octanone-4 (1,0)

2. $CH_3-CH_2-CH(N_2^+)-CH_3 \xrightarrow[E1]{\text{Base forte}}$



Le produit majoritaire est C. (0,5)

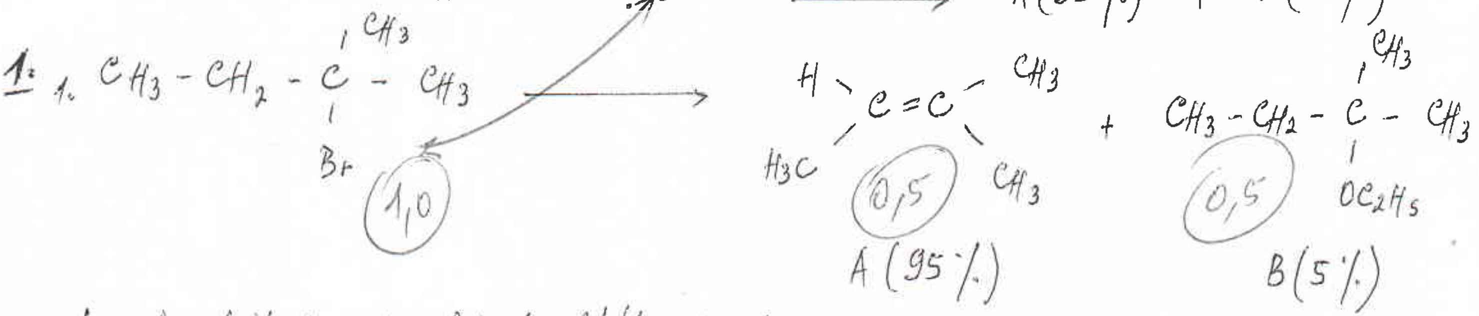
Mécanisme E1

L'alcène C est majoritaire, le plus substitué selon ZAITSEV et de configuration Trans (0,5)

EXERCICE N° 1 8,5 PTS

La réaction $C_5H_{11}Br + C_2H_5O^-Na^+ \longrightarrow A(95\%) + B(5\%)$

1. 1.



Le produit A est celui de l'élimination car base forte non encombrée (fort pourcentage), alcène le plus substitué selon ZAITSEV (0,5), le produit B est celui de la substitution (on obtient un éther substitué) (0,5)

Le mécanisme pour le produit A est E1 (carbone tertiaire après élimination du brome sous forme Br^-) (0,5)

Le mécanisme pour le produit B est SN1 (0,5) (carbocation tertiaire). (0,5)

2. C'est une réaction de compétition SN/E. (0,5)

Etant donné que la base utilisée est forte et non encombrée, elle va conduire à l'obtention de l'oléfine la plus substituée (oléfine de configuration trans) → A avec fort pourcentage 95 %.

Cette base forte peut aussi conduire à une réaction de substitution (0,5) vu la compétition des réactions, elle joue le rôle d'un nucléophile et conduit au produit B (produit de la substitution) avec faible pourcentage → B (5 %). (0,5)

2. Le réactif $C_2H_5O^-Na^+$ est changé.

Pour pouvoir augmenter le rendement en produit de la substitution (qui était à 5 %), il faut changer la base forte C_2H_5ONa par un faible (0,5) nucléophile et de suite utiliser un solvant polaire protique favorisant le mécanisme SN1. (0,5)

- Réactif C_2H_5OH alcool éthylique (0,5)
- Solvant H_2O eau (polaire protique) (0,5)

$$C_5H_{11}Br + C_2H_5OH \xrightarrow[H_2O]{\text{Solvant}} A + \underline{B\ (\text{majoritaire})}$$ (0,5)

fort rendement

EXERCICE N°2. 6.5 PTS

$$C_4H_9Br + X \longrightarrow \underset{\text{Alcène 1}}{A} + \underset{\text{Alcène 2}}{B}$$

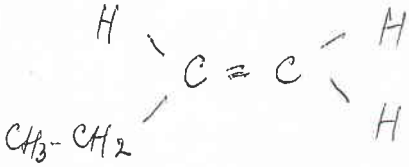
1. L'alcène A majoritaire et selon la règle de Hoffman → la base forte X doit être forte et encombrée. (0.5)

A titre d'exemple le tertiobutylate de potassium $C_4H_9O^-K^+$ (1.0)

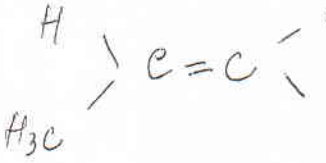
La structure de l'halogénure d'alkyle n'est autre que :

$$CH_3 - CH_2 - \underset{\underset{Br}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} - CH_3 \quad (C_4H_9Br). \quad (1.0)$$

La structure développée de produit A n'est autre que l'alcène le moins substitué avec double liaison en bout de chaîne.

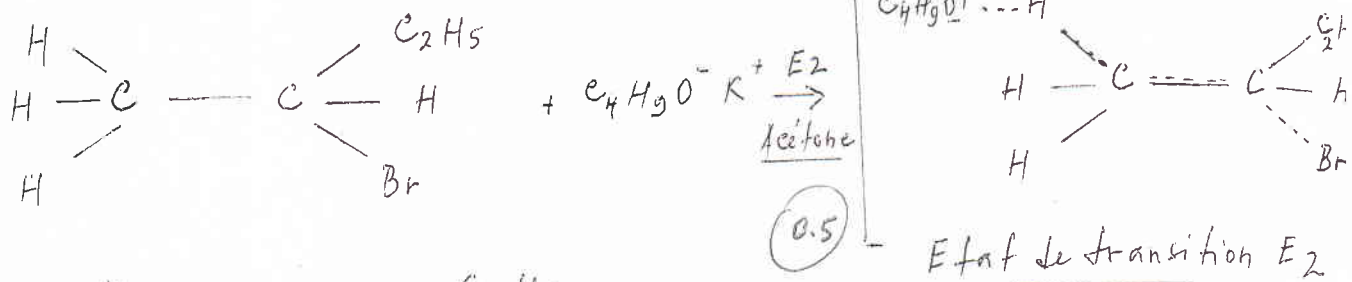
A.  majoritaire (1.0)

La structure du produit B n'est autre que l'alcène obtenu selon la règle de ZAITSEV (alcène le plus substitué) (0.5)

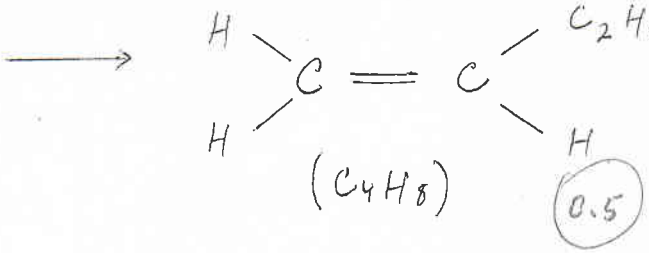
B.  Trans. (0.5)

2. Le substrat C_4H_9Br admet un carbone secondaire, par utilisation du solvant acétone. solvant polaire aprotique (0.5) le mécanisme de la réaction d'élimination est E2. (0.5)

Mécanisme.



Etat de transition E2



(0.5)

UNIVERSITE DE BISKRA

FACULTE DES SCIENCES EXACTES et SNV.

DEPARTEMENT : SCIENCES DE LA MATIERE — *ANNEE UNIVERSITAIRE* : 2022/2023

Module :Chimie Organique –M I Matériaux et Pharmaceutique. — *Durée* **01 heure 30 mn.**

Contrôle de rattrapage

Question de cours : 1. Donner le schéma de la réaction de déshydratation de composés possédant un proton situé entre deux groupements actifs. Quelle particularité et nature doit avoir la base utilisée.

2. Compléter la réaction suivante:

Exercice 1. 1. Les composés suivants subissent une réaction d'élimination. Donner les produits majoritaires, obtenus dans chaque cas, en précisant le type de mécanisme E1 ou E2.

2. Quelle est la structure du substrat qui conduit à la formation des produits d'élimination suivants ? Préciser le type de mécanisme mis en jeu. Expliquer

Remarque: Les structures des composés A, B, C et D sont illustrées sur la feuille 2.

Ainsi que celles des structures de la partie 2 de l'exercice (voir feuille 2)

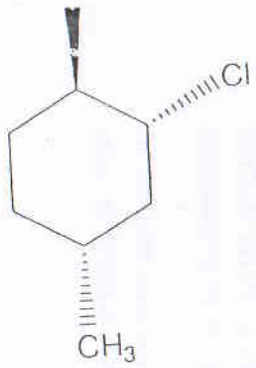
Exercice 2. Le(S)-(1- chloro-1-propyl benzène est traité :

a/ par une solution aqueuse diluée d'hydroxyde de sodium. Sachant que le mécanisme se déroule en deux étapes dont la première est lente et la seconde rapide, endéduire le mécanisme et la configuration du (ou des) produit(s) obtenu(s).

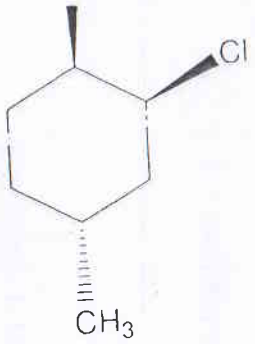
b/ par une solution d'éthanoate de sodium. Donner le mécanisme qui sera du même type que pour **a/** (c'est-à-dire 1 ou 2),la structure et la configuration du (ou des) produits obtenu(s).

Le 04 février 2023 Bonne chance

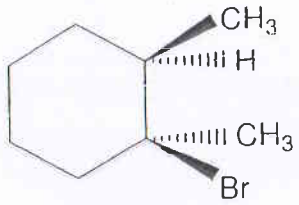
Exercice 1

A 

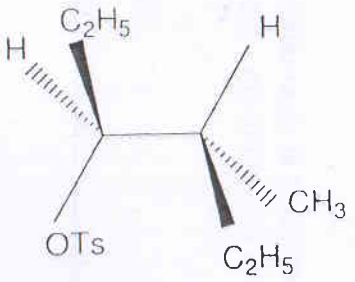
$\xrightarrow[\Delta]{EtO^{\ominus}}$?

B 

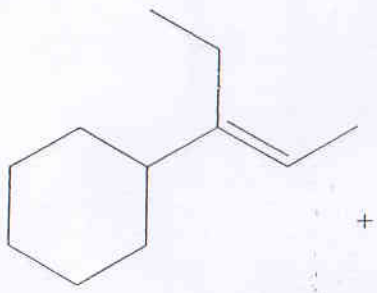
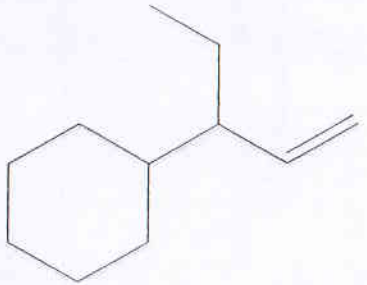
$\xrightarrow[\Delta]{EtO^{\ominus}}$?

C 

$\xrightarrow[\Delta]{CH_3O^{\ominus}}$?

D 

$\xrightarrow[\Delta]{OH^{\ominus}}$?

? $\xrightarrow[\Delta]{EtO^{\ominus}}$  +