

Exercices résolus de chimie organique

Les cours de Paul Arnaud

5^e édition

Entièrement revue par
Jacques Bodiguel
Nicolas Brosse
Brigitte Jamart

DUNOD

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage. Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements	d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).
--	--



DANGER
LE PHOTOCOPIAGE
TUE LE LIVRE

© Dunod, Paris, 2016
11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff
www.dunod.com
ISBN 978-2-10-75416-8

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2^o et 3^o a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Table des matières

1^{re} PARTIE

CHIMIE ORGANIQUE GÉNÉRALE

CHAPITRE 1 · STRUCTURE DES MOLÉCULES	3
CHAPITRE 2 · STÉRÉOCHIMIE – STÉRÉOISOMÉRIE	27
CHAPITRE 3 · STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES MOLÉCULES. ASPECTS ÉLECTRONIQUES DES RÉACTIONS	79
QCM DES CHAPITRES 1 À 3	130

2^e PARTIE

CHIMIE ORGANIQUE DESCRIPTIVE

CHAPITRE 4 · ALCANES, CYCLOALCANES, ALCÈNES, ALCYNES	147
CHAPITRE 5 · ARÈNES	181
CHAPITRE 6 · DÉRIVÉS HALOGÉNÉS ET ORGANOMAGNÉSIENS	209
QCM DES CHAPITRES 4 À 6	250
CHAPITRE 7 · LES ALCOOLS, PHÉNOLS ET ÉTHERS	259
CHAPITRE 8 · AMINES	301
CHAPITRE 9 · LES ALDÉHYDES, CÉTONES, ACIDES ET DÉRIVÉS	331

QCM DES CHAPITRES 7 À 9	365
CHAPITRE 10 · LES COMPOSÉS À FONCTION MULTIPLES ET MIXTES	373
CHAPITRE 11 · RÉCAPITULATION	401
ANNEXE	426

1^{re} PARTIE

Chimie organique générale

Le but de la Chimie organique, comme de la Chimie en général, est de décrire, expliquer, interpréter, et si possible prévoir, les transformations de la matière, au cours des « réactions chimiques ». L'étude de la réactivité des composés organiques, c'est-à-dire de leurs possibilités de réagir et du résultat de leurs réactions, fera l'objet de la seconde partie de ce livre.

Mais pour pouvoir atteindre ces objectifs, et en définitive, comprendre la chimie organique (et pas seulement l'apprendre), il faut posséder un certain nombre de connaissances concernant la structure des molécules, du point de vue géométrique et du point de vue électronique, ainsi que les conventions utilisées pour les représenter et les décrire. Il faut également avoir quelques notions générales sur les mécanismes selon lesquels les liaisons se rompent et se forment au cours des réactions, qui comportent souvent le passage par des intermédiaires absents des équations-bilans.

Les trois chapitres qui composent cette première partie visent à vous permettre de vérifier la possession effective de ces « préalables » et à vous familiariser avec ces diverses notions. Leurs objectifs particuliers seront précisés au début de chacun d'eux.

STRUCTURE DES MOLECULES

1

Ce chapitre couvre le chapitre 1 de la 19^{ème} édition du cours de *Chimie Organique* de Paul Arnaud, entièrement refondue par Brigitte Jamart, Jacques Bodiguel et Nicolas Brosse.

PRÉALABLES

- Formules brute et développée plane.
- Les squelettes carbonés : acycliques, linéaires, ramifiés, cycliques.
- Analyse centésimale.
- Liaisons simples et multiples : composés saturés ou insaturés.
- Notions de groupes fonctionnels les plus courants.
- Isomérisation plane : isomérisation de constitution.

SAVOIR-FAIRE

- Utiliser et comprendre les différentes représentations planes.
- Reconnaître, au regard de représentations planes, des molécules identiques, différentes ou un couple d'isomères.
- A partir d'une formule brute, retrouver la représentation plane de tous les isomères.
- Reconnaître et nommer les différents groupes fonctionnels et les principaux groupements hydrocarbonés.

Exercice 1.1 Détermination de la formule brute d'un composé organique

L'analyse élémentaire d'un composé organique montre qu'il contient 84 % de carbone et 16 % d'hydrogène. Choisir, parmi les formules moléculaires suivantes, celle en accord avec cette composition.

- 1) $C_6H_{14}O_2$ 2) C_6H_{10} 3) CH_4O 4) $C_{14}H_{22}$ 5) C_7H_{16}

Solution

D'après l'analyse élémentaire le composé n'est constitué que de carbone et d'hydrogène. En effet, la somme des pourcentages indiqués totalise 100 %. Les formules moléculaires 1) et 3) sont donc à exclure.

Calcul des masses molaires relatives aux différentes formules moléculaires 2), 4) et 5) :

2) C_6H_{10} ; $M_2 = 82 \text{ g.mol}^{-1}$

4) $C_{14}H_{22}$; $M_4 = 190 \text{ g.mol}^{-1}$

5) C_7H_{16} ; $M_5 = 100 \text{ g.mol}^{-1}$

Chapitre 1 • Structure des molécules

► Cas de la formule moléculaire 2

Pour le carbone, on peut poser l'égalité :

$$\frac{100}{M_2} = \frac{84}{12 \times 6} \quad \text{d'où } M_2 = 85,71 \approx 86 \text{ et non } 82 \text{ g.mol}^{-1}$$

La formule moléculaire du composé analysé n'est donc pas C_6H_{10} .

► Cas de la formule moléculaire 4

Pour le carbone, on peut poser l'égalité :

$$\frac{100}{M_4} = \frac{84}{12 \times 14} \quad \text{d'où } M_4 = 200 \text{ et non } 190 \text{ g.mol}^{-1}$$

La formule moléculaire du composé analysé n'est donc pas $C_{14}H_{22}$.

► Cas de la formule moléculaire 5

Pour le carbone, on peut poser l'égalité :

$$\frac{100}{M_5} = \frac{84}{12 \times 7} \quad \text{d'où } M_5 = 100 \text{ g.mol}^{-1}$$

Vérifions pour l'hydrogène. On peut poser l'égalité :

$$\frac{100}{M_5} = \frac{16}{1 \times 16} \quad \text{d'où } M_5 = 100 \text{ g.mol}^{-1}$$

La formule moléculaire du composé analysé est donc C_7H_{16} .

Exercice 1.2 La validité des formules moléculaires

Parmi les formules moléculaires suivantes, indiquer celles qui correspondent à des molécules pouvant exister. Donner pour chacune d'elles une représentation simplifiée.

$C_{25}H_{53}$; $C_2H_2Cl_6$; $C_{10}H_{20}O_2Cl_2$; $C_5H_4Br_3$; $C_{30}H_{60}$; $C_{15}H_{28}Cl_2$; $C_{32}H_{32}N$;
 $C_{12}H_{24}O_2$; $C_6H_{11}N_2O_2Cl$

Solution

Remarque : N'importe qui est capable d'annoncer une composition en atomes, illustrée par une formule moléculaire, sans réflexion au préalable. Savez-vous comment formuler une bonne composition en atomes simples comme le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et les halogènes ?

La bonne méthode consiste à comparer d'abord la formule moléculaire proposée à celle du composé possédant le maximum d'atomes d'hydrogène pour le nombre indiqué d'atomes des autres éléments. Ce composé est nécessairement acyclique et saturé et cette comparaison permet de déterminer si les formules cherchées comportent une ou plusieurs insaturations (liaisons doubles ou triples) et/ou cycles. En effet, on doit « enlever » deux atomes d'hydrogène pour former une liaison supplémentaire ou fermer un cycle. Ainsi, la formule des alcanes est C_nH_{2n+2} mais celle des alcènes comme celle des cycloalcanes est C_nH_{2n} et enfin pour en terminer avec les hydrocarbures, celle des alcynes est C_nH_{2n-2} et celle des cycloalcynes est C_nH_{2n-4} .

1.1 • Détermination de la formule brute d'un composé organique

Infos. Qu'en est-il des composés hétéroatomiques ?

- L'introduction d'un O (atome divalent) dans la liaison C-C (C-O-C) ou C-H (C-O-H) d'un alcane ne modifie pas le nombre d'atomes d'hydrogène de la molécule (l'alcane à trois atomes de carbone C_3H_8 a le même nombre d'hydrogène que le composé monooxygéné acyclique et saturé correspondant C_3H_8O).

- L'introduction d'un N (atome trivalent) dans la liaison C-C (C-N-C) ou C-H (C-N-H) d'un alcane augmente d'une unité le nombre d'atomes d'hydrogène de la molécule (l'alcane à trois atomes de carbone) C_3H_8 a un hydrogène en moins par rapport au composé monoazoté acyclique et saturé correspondant C_3H_9N .

- L'introduction d'un halogène X (X = F, Cl, Br, I, atomes monovalents) dans un alcane se fait au détriment d'un atome d'hydrogène (l'alcane à trois atomes de carbone C_3H_8 a un hydrogène en plus par rapport au composé monohalogéné acyclique et saturé correspondant C_3H_7X).

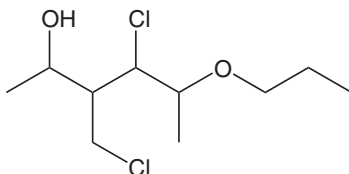
Formules moléculaires possibles :

- $C_{10}H_{20}O_2Cl_2$

Formule moléculaire de l'alcane à dix atomes de carbone : $C_{10}H_{22}$

Formule moléculaire du composé dioxigéné, dichloré, acyclique et saturé correspondant : $C_{10}H_{20}O_2Cl_2$ (deux atomes de chlore remplacent deux atomes d'hydrogène).

Cette formule moléculaire est possible et permet de donner une représentation simplifiée sans insaturation et sans cycle telle que :

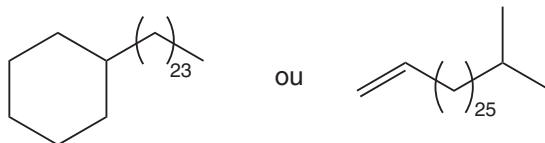


- $C_{30}H_{60}$

Formule moléculaire de l'alcane à trente atomes de carbone : $C_{30}H_{62}$

Il manque donc deux atomes d'hydrogène dû à la présence d'un cycle ou d'une insaturation ($C=C$).

Cette formule moléculaire est possible et permet de donner une représentation simplifiée telle que :



- $C_{15}H_{28}Cl_2$

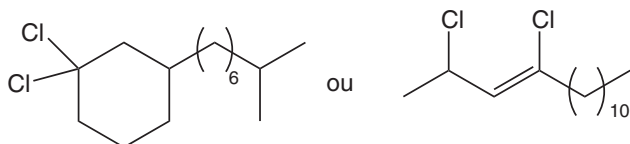
Formule moléculaire de l'alcane à quinze atomes de carbone : $C_{15}H_{32}$

Formule moléculaire du composé dichloré, acyclique et saturé correspondant : $C_{15}H_{30}Cl_2$ (deux atomes de chlore remplacent deux atomes d'hydrogène).

Chapitre 1 • Structure des molécules

Il manque donc deux atomes d'hydrogène dû à la présence d'un cycle ou d'une insaturation (C=C).

Cette formule moléculaire est possible et permet de donner une représentation simplifiée telle que :



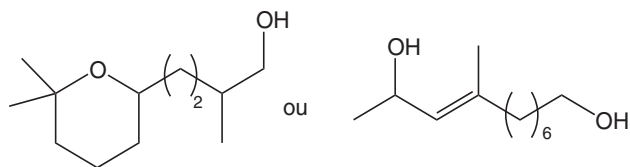
• $C_{12}H_{24}O_2$

Formule moléculaire de l'alcane à douze atomes de carbone : $C_{12}H_{26}$

Formule moléculaire du composé dioxygéné, acyclique et saturé correspondant : $C_{12}H_{26}O_2$.

Il manque donc deux atomes d'hydrogène dû à la présence d'un cycle ou d'une insaturation (C=C ou C=O).

Cette formule moléculaire est possible et permet de donner une représentation simplifiée telle que :



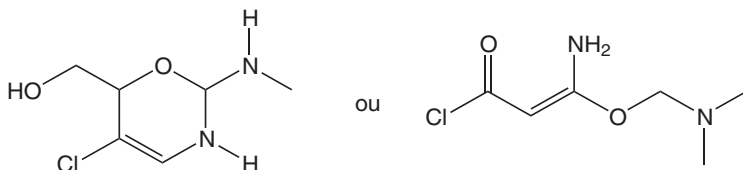
• $C_6H_{11}N_2O_2Cl$

Formule moléculaire de l'alcane à six atomes de carbone : C_6H_{14}

Formule moléculaire du composé dioxygéné, diazoté, monochloré acyclique et saturé correspondant : $C_6H_{15}N_2O_2Cl$ (deux atomes d'azote apportent deux atomes d'hydrogène ; un atome de chlore remplace un atome d'hydrogène).

Il manque donc quatre atomes d'hydrogène dû à la présence de deux cycles ou de deux insaturations (2 C=C, 2 C=O, 2 C=N, 1 C=C et 1 C=O, 1 C=C et 1 C=N, 1 C=O et 1 C=N, 1 C≡C ou 1 C≡N) ou d'un cycle et d'une insaturation (1 C=C, 1 C=N ou 1 C=O).

Cette formule moléculaire est possible et permet de donner une représentation simplifiée telle que :



Formules moléculaires impossibles :

• $C_{25}H_{53}$

Formule moléculaire de l'alcane à vingt-cinq atomes de carbone : $C_{25}H_{52}$.

Il y a donc un atome d'hydrogène en trop par rapport au maximum autorisé.

• $C_2H_2Cl_6$

Formule moléculaire de l'alcane à deux atomes de carbone : C_2H_6 .

1.1 • Détermination de la formule brute d'un composé organique

Formule moléculaire du composé dichloré acyclique et saturé correspondant : C_2Cl_6 (six atomes de chlore remplacent six atomes d'hydrogène). Deux atomes d'hydrogène en trop par rapport au maximum autorisé.

- $C_5H_4Br_3$

Formule moléculaire de l'alcane à cinq atomes de carbone : C_5H_{12} .

Formule moléculaire du composé tribromé acyclique et saturé correspondant : $C_5H_9Br_3$ (trois atomes de brome remplacent trois atomes d'hydrogène). Cinq atomes d'hydrogène en moins dans la formule moléculaire proposée qu'il n'est pas possible d'expliquer par la présence de cycles ou d'insaturations remplaçant obligatoirement un nombre pair d'atomes d'hydrogène.

- $C_{32}H_{32}N$

Formule moléculaire de l'alcane à trente-deux atomes de carbone : $C_{32}H_{66}$.

Formule moléculaire du composé monoazoté acyclique et saturé correspondant : $C_{32}H_{67}N$ (un atome d'azote apporte un atome d'hydrogène). $67-32=35$ atomes d'hydrogène en moins dans la formule moléculaire. Nombre impair impossible.

Exercice 1.3 Formules moléculaires et représentations possibles

Donner la formule moléculaire des composés organiques suivants :

- a- un alcool éthylénique acyclique contenant dix atomes de carbone
- b- un aminoalcool tricyclique contenant douze atomes de carbone
- c- une cétone diéthylénique, monobromée et monocyclique contenant neuf atomes de carbone

Pour la formule moléculaire a- :

Représenter l'alcool secondaire éthylénique et acyclique contenant un groupement néopentyle et deux atomes de carbone hybridés sp^2 liés à aucun atome d'hydrogène.

Pour la formule moléculaire b- :

Représenter l'aminoolcool mentionnant trois cycles de taille équivalente, ne contenant aucun atome de carbone primaire, possédant une fonction amine tertiaire, dont l'atome d'azote appartient aux trois cycles, et une fonction alcool tertiaire.

Pour la formule moléculaire c- :

Représenter la cétone diéthylénique, monocyclique à cinq atomes, conjuguée, portant un atome de brome en position allylique, ne contenant aucun atome de carbone tertiaire (CH) et n'admettant qu'un seul isomère de position.

Solution

Remarque : Aviez-vous compris que cet exercice avait pour but de trouver le nombre d'atomes d'hydrogène afin de donner la formule moléculaire de ces trois composés ?

a- Le composé est un :

- alcool (groupement fonctionnel $-OH$) impliquant un oxygène lié à un carbone par deux liaisons simples
- éthylénique caractérisé par une $C=C$ comptant pour une insaturation

Chapitre 1 • Structure des molécules

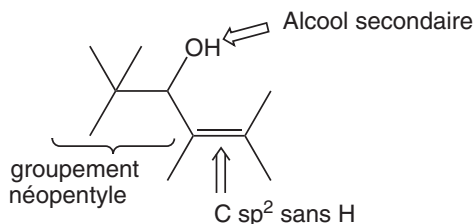
- acyclique
- contenant dix atomes de carbone.

Sa formule moléculaire peut donc s'écrire $C_{10}H_xO$ pour laquelle il faut déterminer x .

Le nombre maximum d'atomes d'hydrogène possible pour l'alcool saturé et acyclique correspondant est : $2 \times 10 + 2 = 22$.

Le fait que cet alcool soit éthylénique, il faut donc soustraire à ce nombre deux atomes d'hydrogène soit $x = 20$. La formule moléculaire attendue est donc $C_{10}H_{20}O$.

La seule possibilité répondant à un alcool secondaire, éthylénique présentant deux carbone sp^2 sans atome d'hydrogène et constitué d'un motif néopentylique est illustrée ci-dessous :



b- Le composé est un :

amino (groupe fonctionnel $-NH_2$) alcool (groupe fonctionnel $-OH$) impliquant un atome d'azote lié par trois liaisons simples et un atome d'oxygène lié par deux liaisons simples tricyclique, chaque fermeture de cycle remplace deux atomes d'hydrogène contenant douze atomes de carbone.

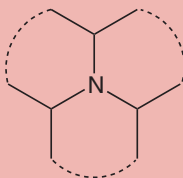
Sa formule moléculaire peut donc s'écrire $C_{12}H_xNO$ pour laquelle il faut déterminer x .

Le nombre maximum d'atomes d'hydrogène possible pour un aminoalcool saturé et acyclique correspondant est : $2 \times 12 + 2 + 1 = 27$.

Le fait que cet aminoalcool soit tricyclique, il faut donc soustraire à ce nombre six atomes d'hydrogène soit $x = 21$. La formule moléculaire attendue est donc $C_{12}H_{21}NO$.

Il faut trouver maintenant la représentation répondant à un amino (amine tertiaire) alcool (tertiaire) tricyclique (cycle de taille comparable et contenant tous l'atome d'azote) sans atome de carbone primaire.

Infos. Afin de respecter la présence de l'atome d'azote dans les trois cycles, le seul arrangement possible entre les trois cycles de taille équivalente et l'atome d'azote est le suivant :

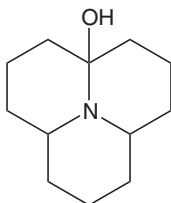


Des cycles à sept atomes y compris l'atome d'azote ne peuvent pas être envisagés car ils nécessiteraient plus de douze atomes de carbone.

Des cycles de taille inférieure à six atomes y compris l'atome d'azote impliqueraient obligatoirement la présence d'atomes de carbone primaire non permis.

1.4 • Représentations planes des molécules organiques

La seule possibilité est illustrée ci-dessous :



c- Le composé est une :

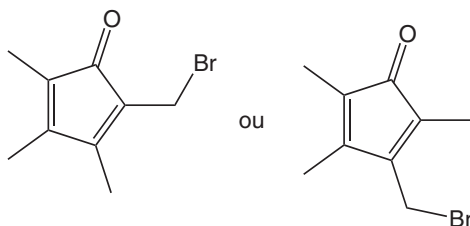
- cétone (groupement fonctionnel $C=O$)
- diéthylénique caractérisée donc par deux $C=C$ comptant chacune pour une insaturation
- monocyclique, chaque fermeture de cycle remplace deux atomes d'hydrogène
- monobromée (Br) un atome de brome remplace un atome d'hydrogène
- contenant neuf atomes de carbone.

Sa formule moléculaire peut donc s'écrire C_9H_xBrO pour laquelle il faut déterminer x .

Le nombre maximum d'atomes d'hydrogène possible pour un composé monooxygéné, monobromé saturé et acyclique correspondant est : $2 \times 9 + 2 - 1 = 19$.

Le fait que ce composé soit une cétone, diéthylénique et monocyclique, il faut donc soustraire à ce nombre huit atomes d'hydrogène soit $x = 11$. La formule moléculaire attendue est donc $C_9H_{11}BrO$.

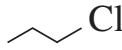
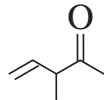
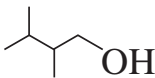
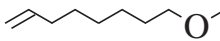
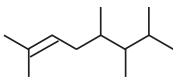
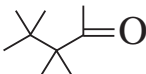
La seule possibilité répondant à une cétone diéthylénique, monocyclique à cinq atomes, conjuguée ($C=C-C=O$), monobromée (Br en position allylique) sans atome de carbone tertiaire et n'admettant qu'un seul isomère de position est illustrée ci-dessous :



Exercice 1.4 Représentations planes des molécules organiques

Les représentations schématiques simplifiées utilisées pour chacun des composés suivants sont-elles correctes ? Rectifiez celles qui ne le seraient pas.

Chapitre 1 • Structure des molécules

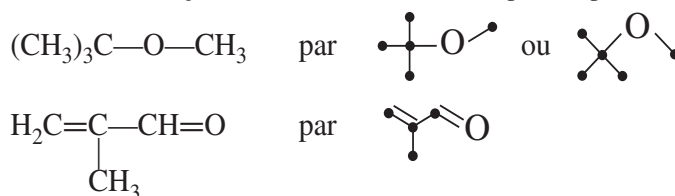
- A) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$ 
- B) $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CO}-\text{CH}_3$ 
- C) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{OH}$ 
- D) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ 
- E) $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$ 
- F) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CHO}$ 

Solution

Remarque : Deux seulement de ces représentations sont correctes. Si votre conclusion est différente, il serait préférable de réexaminer la question, avant de vous reporter à la réponse, en vous souvenant que :

- Ni les carbones ni les hydrogènes ne sont explicitement représentés par leur symbole, mais que les autres éléments (chlore, oxygène...) le sont toujours.
- On suppose un C présent à chaque angle ou intersection formé par un ou plusieurs segments (liaisons), ainsi qu'à l'extrémité libre d'un segment, *sauf si le symbole d'un autre élément y figure.*
- Les liaisons C—H ne sont pas représentées.

Ainsi, en « matérialisant » (de façon inhabituelle) les carbones par des points, on représenterait



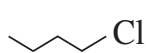
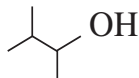
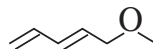
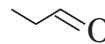
Les deux représentations correctes sont celles de **B** et de **E** (le fait que cette dernière soit inversée « droite-gauche » n'est pas à prendre en compte ; il s'agit bien de la même molécule).

Pour **A**, il manque un carbone : la représentation simplifiée n'en comporte que trois. Pour **C** elle en comporte au contraire un de trop.

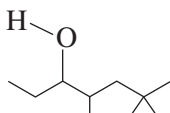
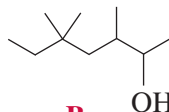
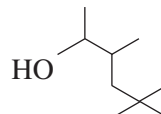
Pour **D**, outre qu'il y a également un carbone de trop, la position relative des deux doubles liaisons, séparées par une seule liaison simple et non deux, est erronée.

Pour **F**, on a, à tort, représenté les liaisons C—H.

Les représentations correctes de ces quatre composés sont donc :

**A****B****C****D**

Exercice 1.5 Isométrie plane

**A****B****C**

Voici quatre affirmations concernant les trois molécules représentées par les formules **A**, **B** et **C** :

- 1) Les trois molécules **A**, **B**, **C** sont identiques.
 - 2) Les molécules **A**, **B**, **C** sont toutes les trois différentes.
 - 3) Les trois molécules **A**, **B**, **C** sont isomères.
 - 4) Les molécules **B** et **C** sont identiques, **A** est différente.
- a) Est-il *a priori* possible que deux ou trois de ces affirmations soient simultanément exactes ?
- b) Laquelle (lesquelles) est (sont) effectivement exacte(s) ?

Solution

a) Il est clair que les affirmations 1, 2 et 4 sont contradictoires, et qu'une seule peut donc être vraie.

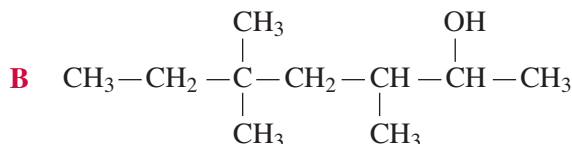
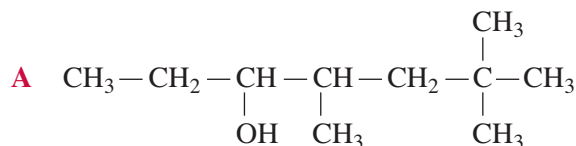
Remarque : Par contre, des molécules différentes peuvent être isomères. Les affirmations 2 et 3 ne sont donc pas incompatibles et pourraient, *a priori*, être toutes les deux vraies. Est-ce le cas ? (voir réponse b).

b) Votre premier réflexe a dû (ou aurait dû...) être d'établir la *formule brute* de chaque molécule. C'est $C_{10}H_{22}O$ pour les trois, de sorte que **A**, **B** et **C** sont *au moins isomères*, et peut-être identiques. Leur identité éventuelle suppose qu'en outre l'ordre d'enchaînement des 33 atomes qui constituent la molécule y soit le même. Mais il ne faut pas oublier, en examinant ces formules, qu'elles n'ont pas de signification géométrique ; des différences entre elles relevant de la géométrie ne sont donc pas à prendre en compte.

Remarque : Alors, que concluez-vous ?

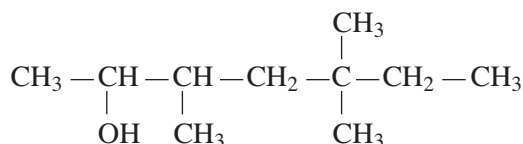
Chapitre 1 • Structure des molécules

A et **B** sont différents ; la « traduction » en clair de leur représentation schématique est :



Ce sont deux isomères de position (ils diffèrent par la position des trois CH_3 et du OH sur la chaîne de sept carbones écrite linéairement).

B et **C** sont identiques ; la formule développée explicite de **C** est en effet

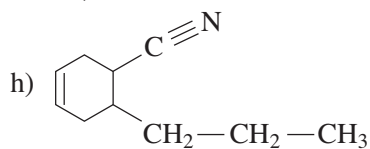
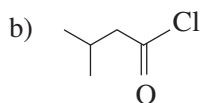
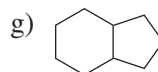
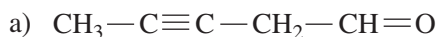


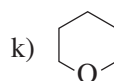
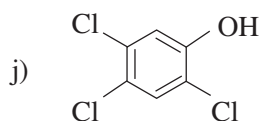
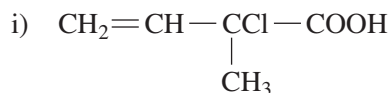
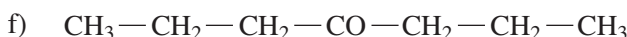
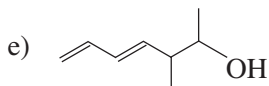
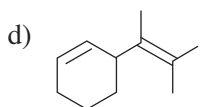
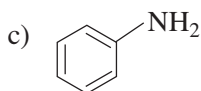
C'est la même que celle de **B**, bien qu'elle soit écrite en sens inverse. Seule l'affirmation 4 était donc exacte.

Exercice 1.6 Notions de fonction, de radical et d'insaturation

Énoncez les caractéristiques structurales (fonction, saturation ou insaturation, forme de la chaîne) des composés suivants.

Exemple : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$ est un dérivé chloré, saturé, linéaire, primaire (le chlore est porté par un carbone primaire).



**Solution**

- a) Aldéhyde non saturé (acétylénique) linéaire.
- b) Chlorure d'acide saturé ramifié.
- c) Amine benzénique.
- d) Cycloalcène à chaîne latérale insaturée (éthylénique) ramifiée.
- e) Alcool secondaire insaturé (diéthylénique) ramifié.
- f) Cétone saturée linéaire (symétrique).
- g) Cycloalcane bicyclique.
- h) Nitrile cyclique insaturé, avec une chaîne latérale saturée linéaire.
- i) Acide carboxylique chloré non saturé acyclique ramifié.
- j) Phénol trichloré.
- k) Éther-oxyde cyclique saturé (ou hétérocycle oxygéné saturé).

Remarque : Pourquoi précise-t-on parfois, mais pas toujours, « primaire », « secondaire » ou « tertiaire » ?

Certaines fonctions peuvent se trouver aussi bien sur un carbone primaire que secondaire ou tertiaire. C'est le cas, par exemple, de la fonction alcool ($\text{C}-\text{OH}$) ou halogénure ($\text{C}-\text{X}$) ; pour un maximum d'information sur de tels composés, cette précision est utile.

D'autres fonctions n'ont pas cette possibilité : le carbone fonctionnel d'un aldéhyde ($-\text{CH}=\text{O}$) ou d'un acide carboxylique ($-\text{COOH}$) est toujours primaire, celui d'une cétone ($-\text{CO}-$) secondaire. Il est alors inutile de le préciser.

Exercice 1.7 Notions de radical alkyle

Parmi les formules brutes ci-après, laquelle peut-elle être, *a priori*, celle d'un radical alkyle ?

- A) C_5H_{10} B) $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ C) C_5H_{11} D) C_5H_{13}

Chapitre 1 • Structure des molécules

Solution

➤ A) n'est pas la bonne réponse

C_5H_{10} ne peut pas correspondre à un radical alkyle.

N'avez-vous pas remarqué qu'un radical, dérivant d'un hydrocarbure par enlèvement d'un hydrogène, contient toujours un nombre impair d'hydrogènes ?

➤ B) n'est pas la bonne réponse

Par définition, un radical alkyle dérive d'un hydrocarbure saturé par perte d'un hydrogène ; il ne peut donc contenir de l'oxygène.

Il faut choisir une autre réponse.

➤ C) est la réponse exacte

Un radical alkyle, dérivant d'un hydrocarbure par enlèvement d'un hydrogène ne peut contenir d'oxygène et doit comporter un nombre impair d'hydrogènes. Seules les formules C et D remplissent ces conditions, mais D est une formule impossible car cinq carbones ne peuvent, quel que soit leur enchaînement, porter ensemble plus de douze hydrogènes (essayez...).

➤ D) n'est pas la bonne réponse

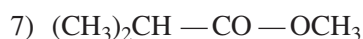
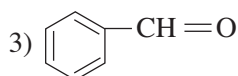
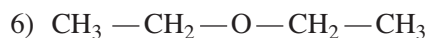
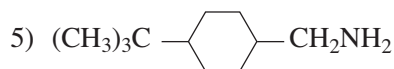
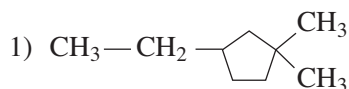
Vous auriez pu choisir cette formule parce qu'elle présente un nombre impair d'hydrogènes, et sur ce point vous auriez eu raison ; un radical alkyle, dérivant d'un hydrocarbure par perte d'un hydrogène, en possède nécessairement un nombre impair.

Mais cette formule est impossible car cinq carbones, quel que soit leur arrangement, ne peuvent porter plus de douze hydrogènes (essayez de placer treize hydrogènes sur une chaîne quelconque de cinq carbones...).

Exercice 1.8 Symboles usuels des radicaux alkyles

Souvent, pour alléger et simplifier les formules, on désigne globalement un groupe d'atomes par un symbole unique. Ainsi, les radicaux (ou groupes) alkyles ou aryles sont souvent représentés par un symbole usuel (par exemple, Me pour le groupe méthyle CH_3).

a) Réécrivez les formules suivantes en remplaçant la plus grande partie possible par les symboles de radicaux alkyles ou aryles :



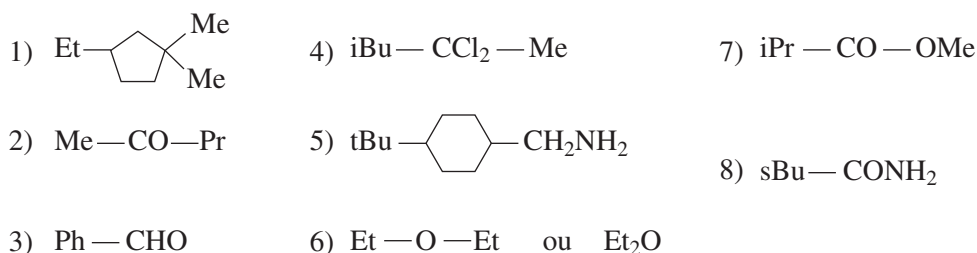


b) Inversement, réécrivez de façon explicite les formules simplifiées suivantes :

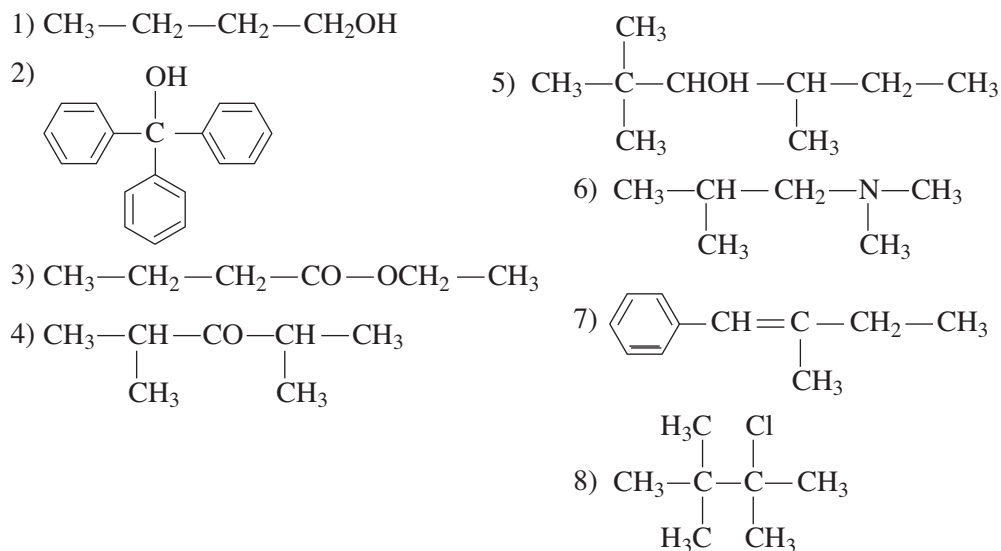
- | | | |
|---|--|---|
| 1) BuOH | 4) $\text{iPr}_2\text{C} = \text{O}$ | 7) $\text{Ph} - \text{CH} = \text{CMe} - \text{Et}$ |
| 2) $\text{Ph}_3\text{C} - \text{OH}$ | 5) $\text{tBu} - \text{CHOH} - \text{sBu}$ | 8) $\text{tBu} - \text{CMe}_2\text{Cl}$ |
| 3) $\text{Pr} - \text{CO} - \text{OEt}$ | 6) $\text{iBu} - \text{NMe}_2$ | |

Solution

a)



b)

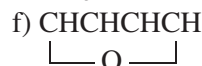


Exercice 1.9 Liaisons simples. Liaisons multiples

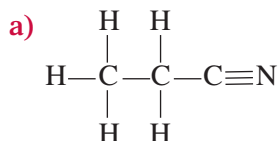
Les composés suivants sont représentés en formules « semi-développées » ; l'ordre dans lequel les atomes se suivent est indiqué, mais les liaisons (simples, doubles ou triples) entre eux ne sont pas explicitées. Écrivez pour

Chapitre 1 • Structure des molécules

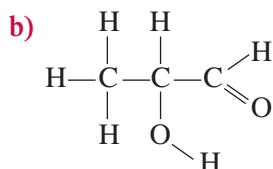
chacun une formule développée complète, avec un tiret pour chaque covalence.



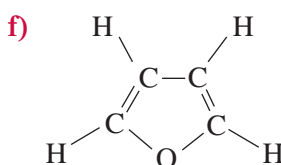
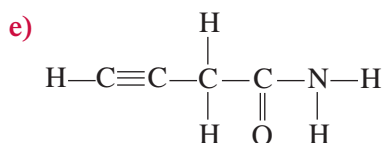
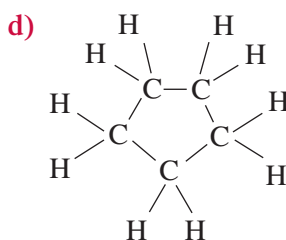
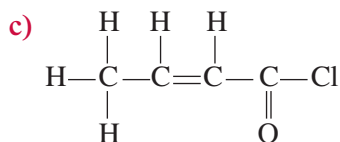
Solution



Il n'y a pas de difficultés pour les groupes CH_3 et CH_2 . Le troisième carbone ne peut être lié au second que par une liaison simple, puisque le second a déjà trois liaisons par ailleurs, et de ce fait il dispose encore de trois liaisons ; l'azote étant trivalent et lié seulement à ce troisième carbone, l'est nécessairement par une triple liaison.



L'oxygène « du milieu » ne peut servir à unir deux carbones, car on ne pourrait plus placer l'hydrogène qui apparaît comme non lié au deuxième carbone ; il y a donc nécessairement un enchaînement —C—O—H . Le dernier oxygène ne peut qu'être doublement lié au troisième carbone.



Exercice 1.10 Isomérisie plane

À une formule brute donnée peuvent généralement correspondre plusieurs formules développées planes isomères, parfois très nombreuses.

Essayez d'en trouver le plus grand nombre possible pour chacune des formules brutes suivantes :

- a) $C_5H_{11}Br$ b) C_5H_8 c) C_4H_9N d) $C_3H_8O_2$

Solution

Remarque : En cherchant directement (un peu au hasard peut-être...) différentes façons d'assembler les atomes indiqués par les formules brutes, vous êtes sans doute parvenu(e) à écrire une, ou même plusieurs, formules développées pour chacune d'elles.

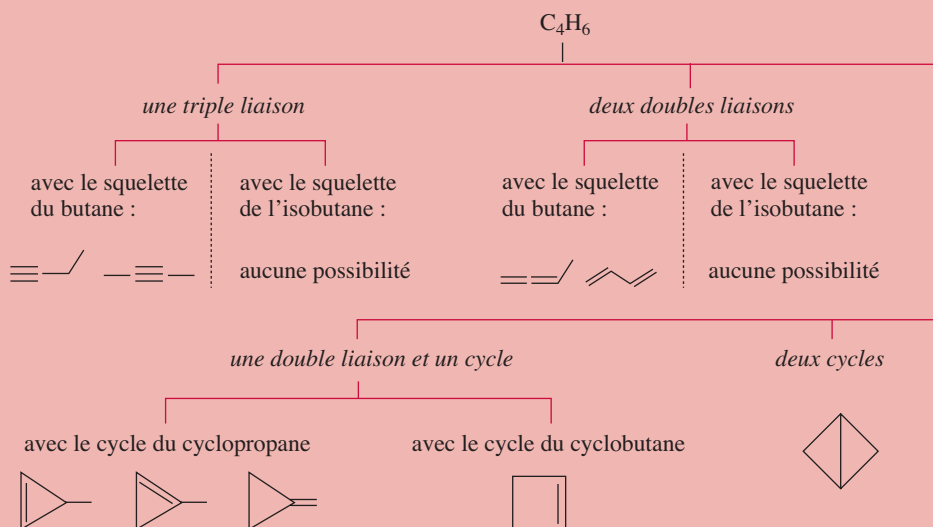
Mais seule une recherche *méthodique* peut vous assurer de trouver *toutes* les formules développées isomères susceptibles d'exister (et, en fait, le principal intérêt d'un exercice de ce genre est précisément de vous amener à appliquer une *méthode logique* de réflexion).

La bonne méthode a été détaillée dans la solution de l'exercice 1.2.

Voici deux exemples pour illustrer la démarche à suivre :

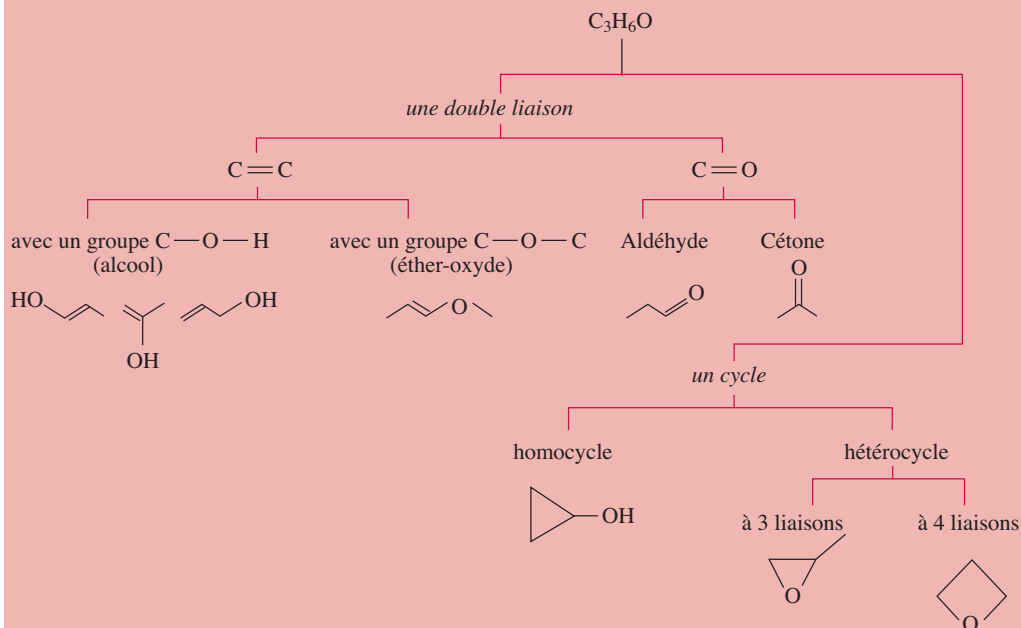
1^{er} exemple : La formule C_4H_6 est celle d'un hydrocarbure en C_4 et le composé de même type comportant le maximum d'H pour le même nombre de C est l'alcane C_4H_{10} . Le « déficit » de quatre H dans la formule C_4H_6 peut provenir de l'une des éventualités suivantes : une triple liaison, ou deux doubles liaisons, ou un cycle et une double liaison, ou deux cycles.

Partant de cette conclusion, on peut établir un « arbre » dans lequel toutes les possibilités sont prises en compte, y compris l'isomérisation de position :



2^e exemple : C_3H_6O . L'alcane en C_3 a pour formule brute C_3H_8 et l'introduction d'un oxygène (dans la liaison $C-O-H$ ou une liaison $C-O-C$) ne modifie pas le nombre d'H dans la molécule. Le composé oxygéné en C_3 comportant le maximum d'H a donc pour formule C_3H_8O , et la formule proposée comporte un « déficit » de deux H ; celui-ci peut être associé à la présence d'une double liaison ($C=C$ ou $C=O$) ou à une cyclisation (pour former une chaîne soit homocyclique, soit hétérocyclique).

L'arbre des possibilités est alors le suivant :



Essayez maintenant d'appliquer la méthode aux formules proposées. A titre indicatif, le nombre de formules possibles dans chaque cas est le suivant :

a : 8 b : 25 c : 34 d : 11

Infos. Il s'agit de trouver les formules susceptibles, *a priori*, d'exister *sur le papier*, mais il peut se faire que tel ou tel des composés correspondants ne soit pas stable et n'existe pas réellement. Inversement, il peut correspondre à certaines formules plusieurs stéréoisomères (cf. chapitre 2), de sorte qu'elles représentent plusieurs composés possibles. Une telle approche du problème ne permet donc pas une prévision du nombre *réel* de composés correspondant à une formule brute donnée.