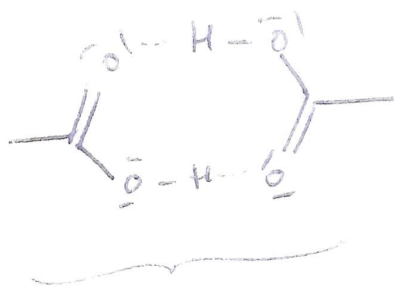


exercice 1:

1 à pH=2 on sait que l'acide éthanoïque est sous sa forme acide

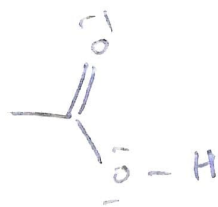
Si l'IR est modifié en fonction de la concentration on peut penser qu'il y a une dimérisation en jeu:

• $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$

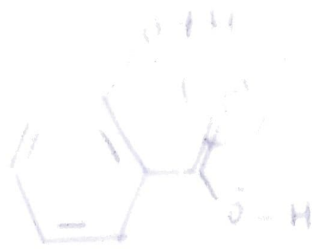


dimère avec liaison hydrogène \Rightarrow affaiblissement de la $\text{C}=\text{O}$, d'où l'IR à 1720 cm^{-1} par rapport à 1760 cm^{-1} en solution très diluée:

• $10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$



$\text{C}=\text{O}$ non affaibli par liaison hydrogène.



par la liaison hydrogène
inter-moléculaire qui
affaiblit la liaison C=O

de l'acide et donc diminue son nombre d'onde

Par ailleurs cette liaison C=O est conjuguée
avec le cycle aromatique ce qui explique que
le nombre d'onde de sa vibration d'élongation soit
si faible.

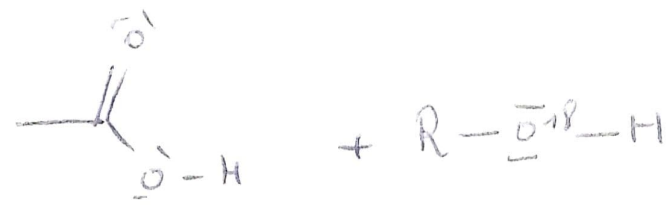
3. à pH 7 l'acide éthanoïque est déprotoné



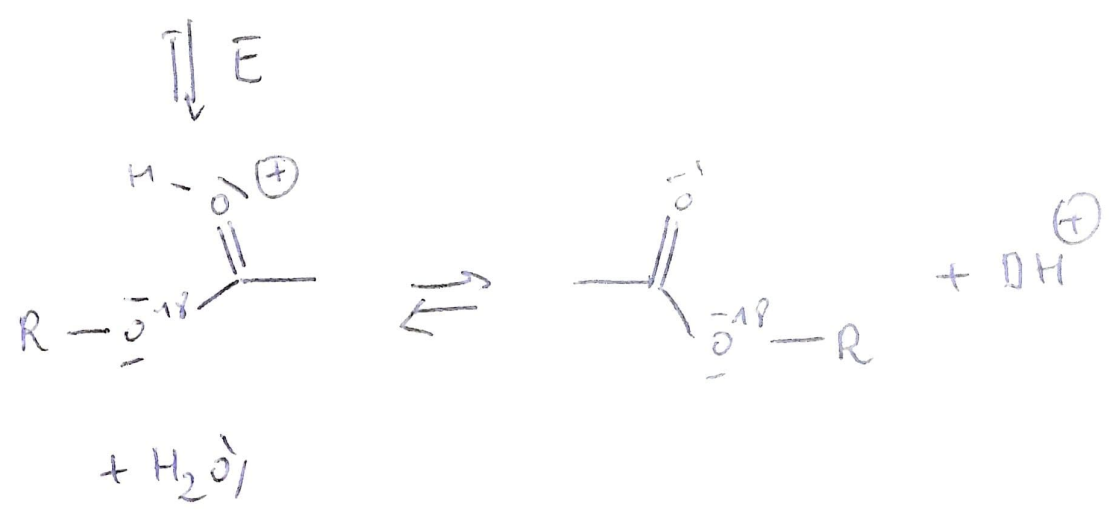
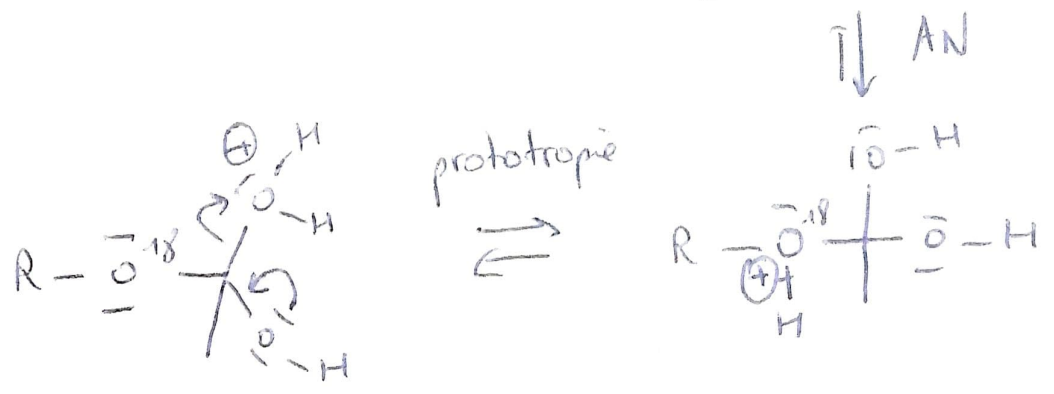
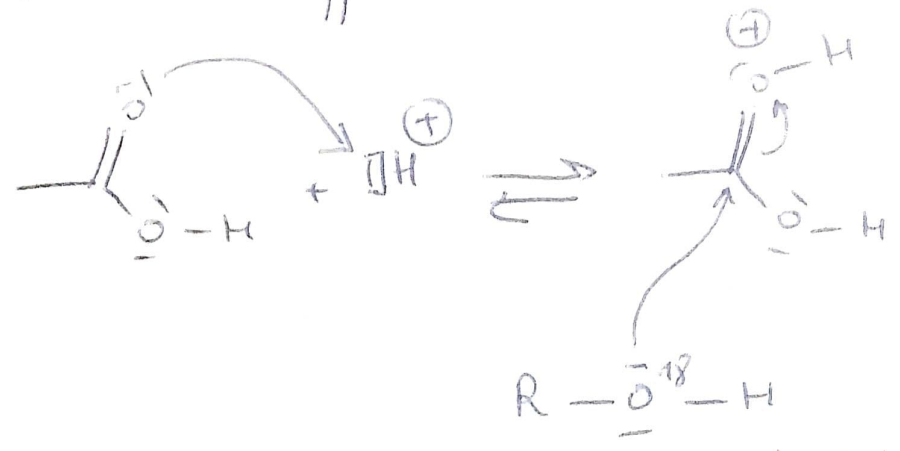
on voit que la liaison C=O, est affaiblie
car elle a un caractère de liaison simple et la liaison
C-O est renforcée d'où les 2 signaux à 1600 cm^{-1}
(C=O) et 1390 cm^{-1} (C-O).

exercice 2

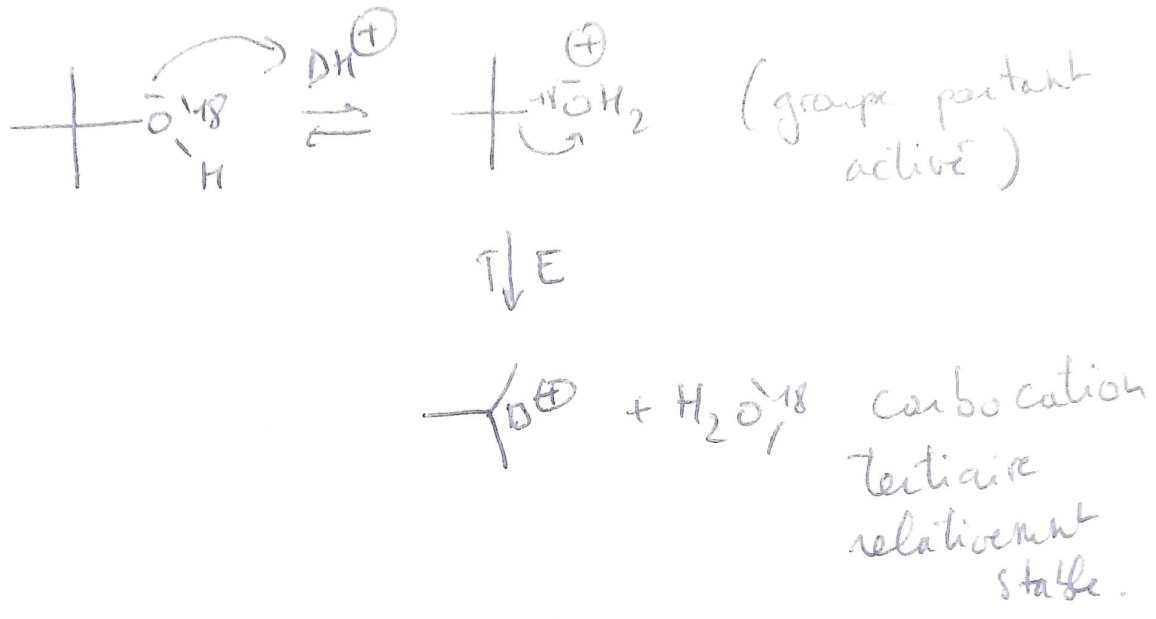
1. Le mécanisme réactionnel et son mécanisme de type $A_N + E$.



La réaction est effectuée en milieu acide :

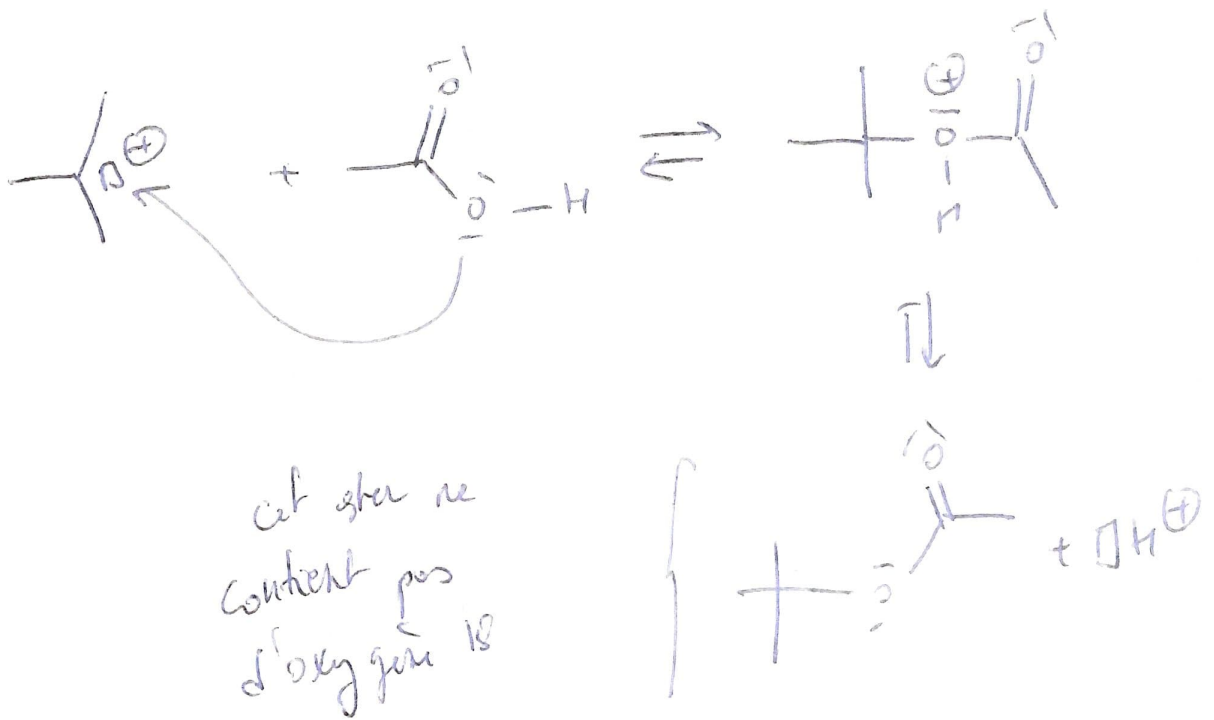


2. Le carbocation tertiaire provient du tert-butanol en milieu acide suivant le mécanisme ci-dessous:



Le carbocation est un très bon électrophile il peut donc réagir avec des mauvais nucléophiles:

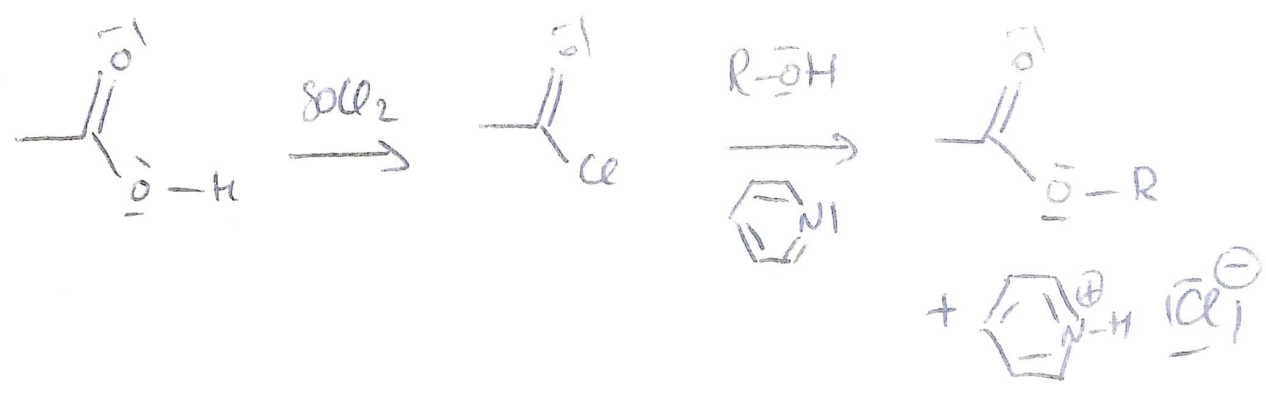
- H₂O : redonne le tert-butanol
- CC(=O)O : forme un ester:



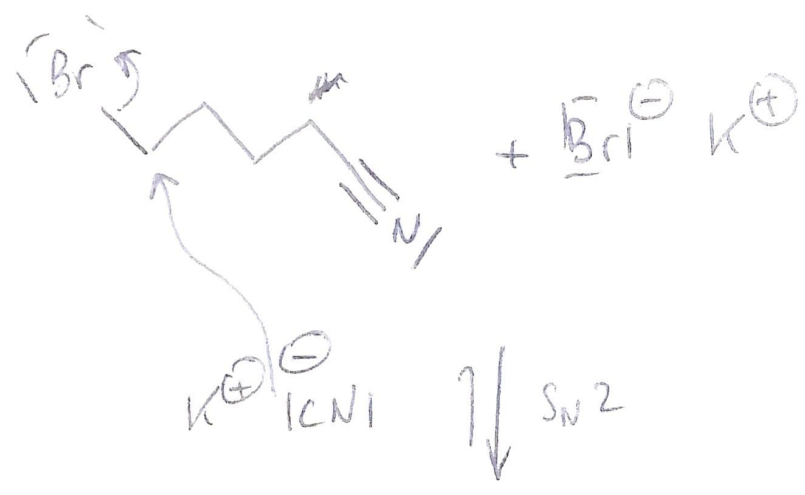
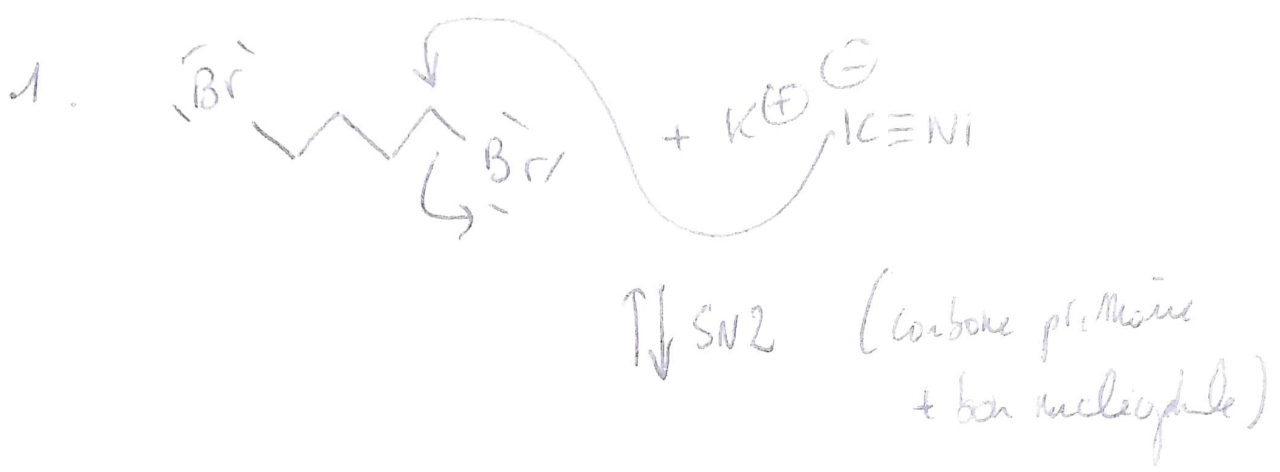
Le mécanisme qui a eu lieu est un mécanisme de S_N2 de l'acide sur le tert-butanol et non pas une $M+E$.

3. Si l'on chauffe trop on peut obtenir le produit d'élimination du tert-butanol (produit thermodynamique)

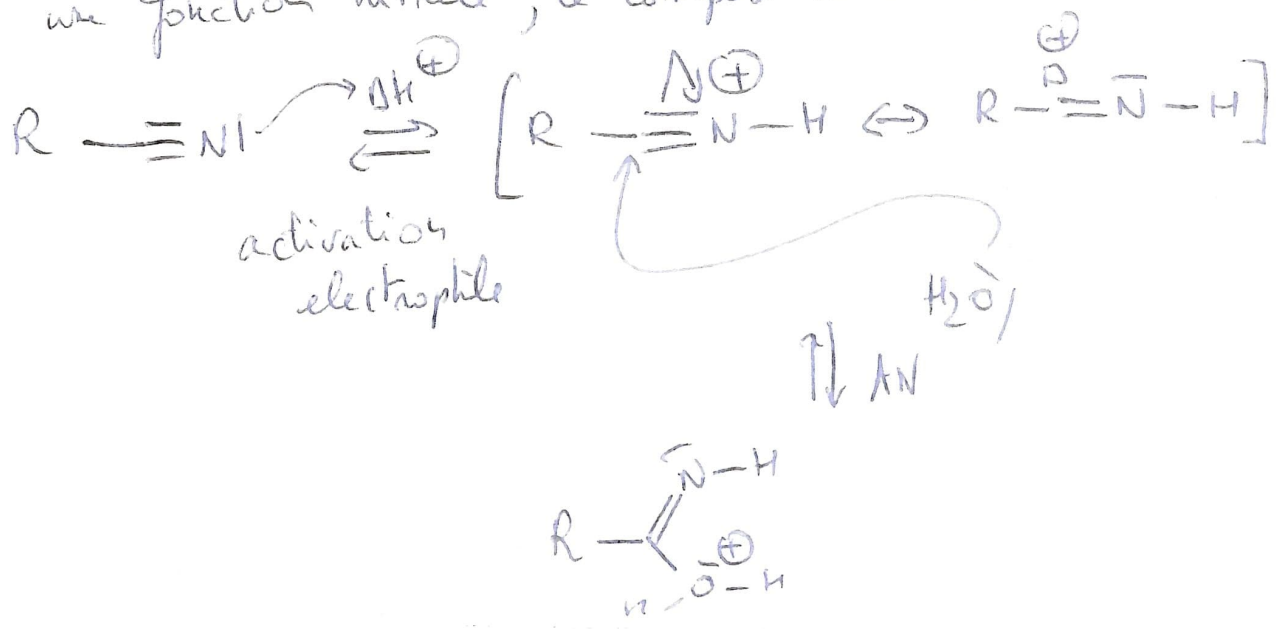
4. La méthode optimale :

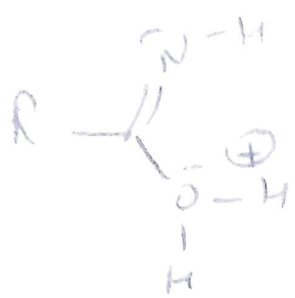


Exercice 3.

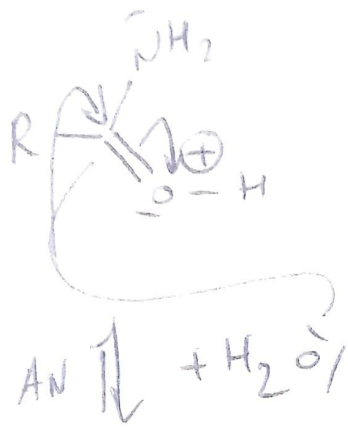
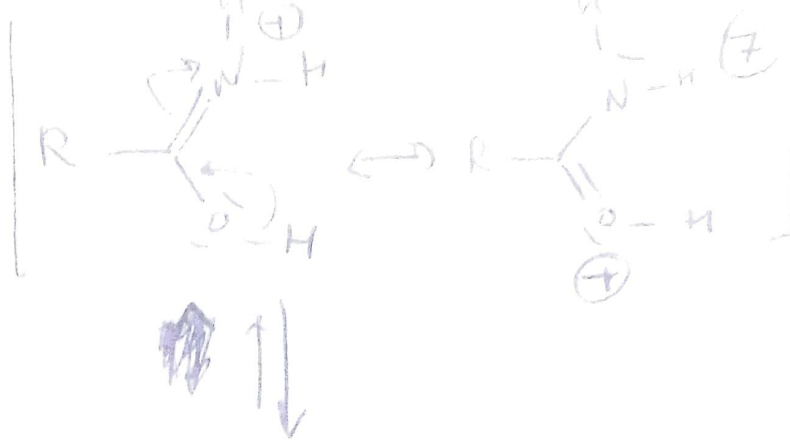


L'hydrolyse acide des nitriles ne sera détaillée que sur une fonction nitrile, le composé sera noté:

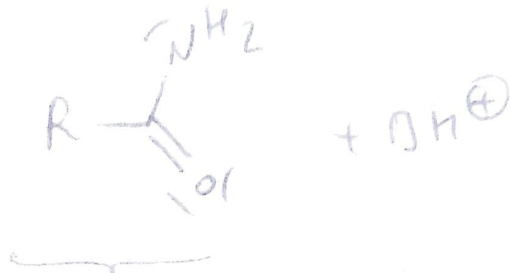




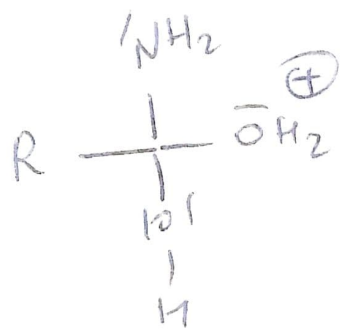
prototropie



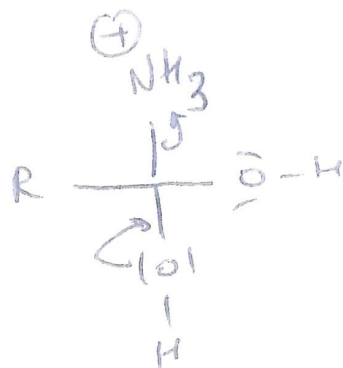
\rightleftharpoons



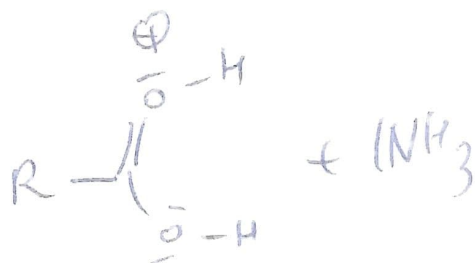
amide intermédiaire.
(inutile dans le développement du mécanisme)



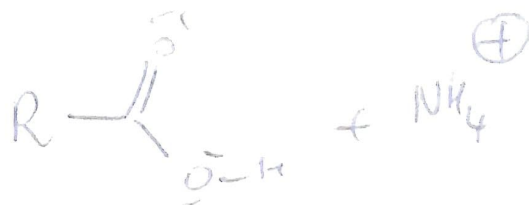
prototropie

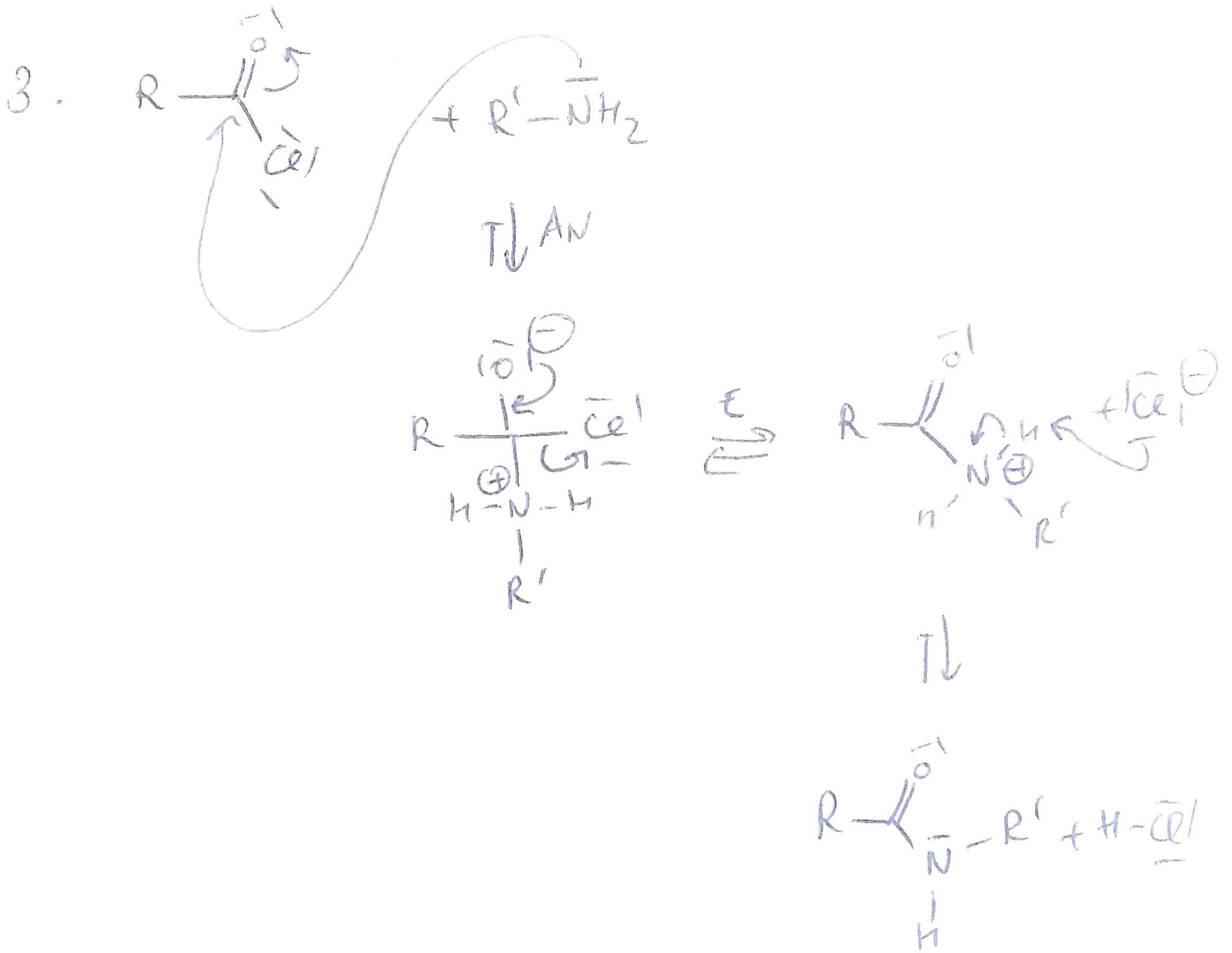
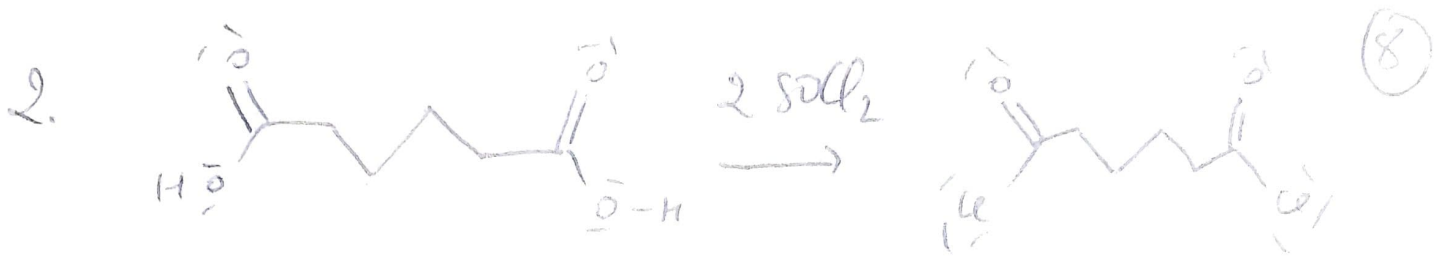


\rightleftharpoons E



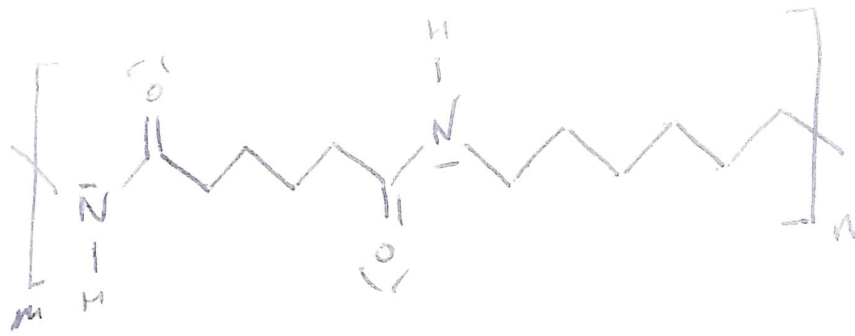
\downarrow A/B



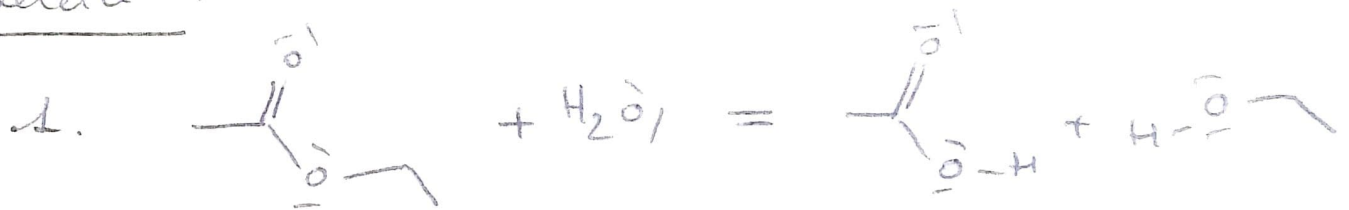


E^r est un mécanisme de type $A_N + E$, en général on utilise une base faible, non nucléophile (la pyridine le + souvent) qui permet de déprotoner l'intermédiaire issu de l' A_N et empêche la formation d' $H-Cl$.

4. Le nylon a pour structure (lire)

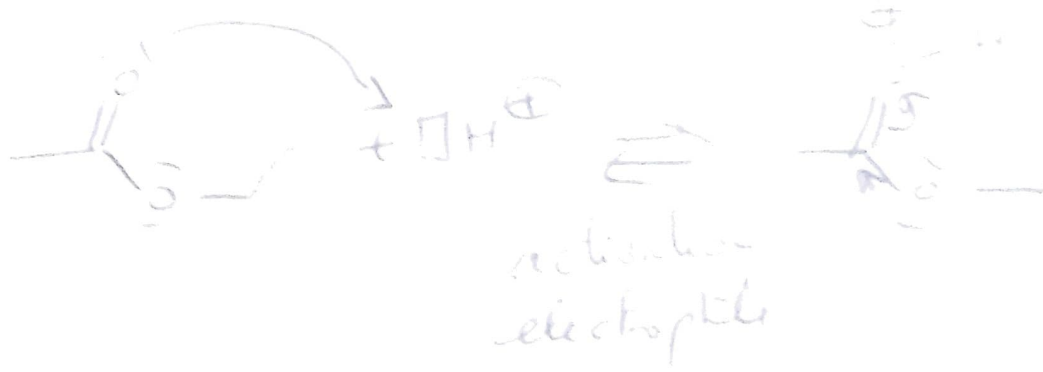


exercice 4:



2. L'eau est introduite en excès car le bilan est un équilibre et que l'on souhaite déplacer cet équilibre dans le sens de formation des produits.

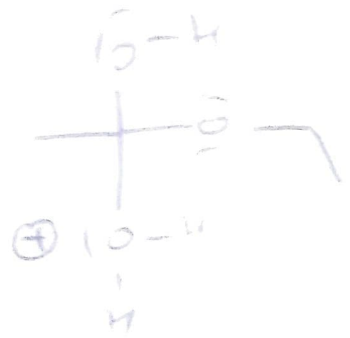
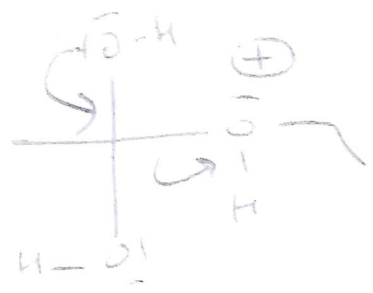
3. E est un mécanisme de type $A_{AC} + E$ précédé d'une activation électrophile acide de l'estér :



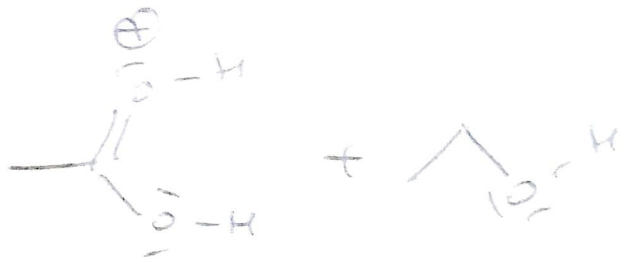
H₂O

AN

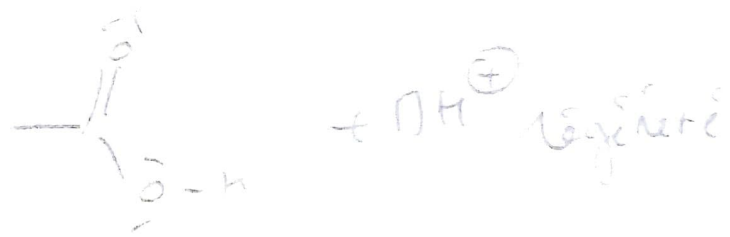
protonation



E



T



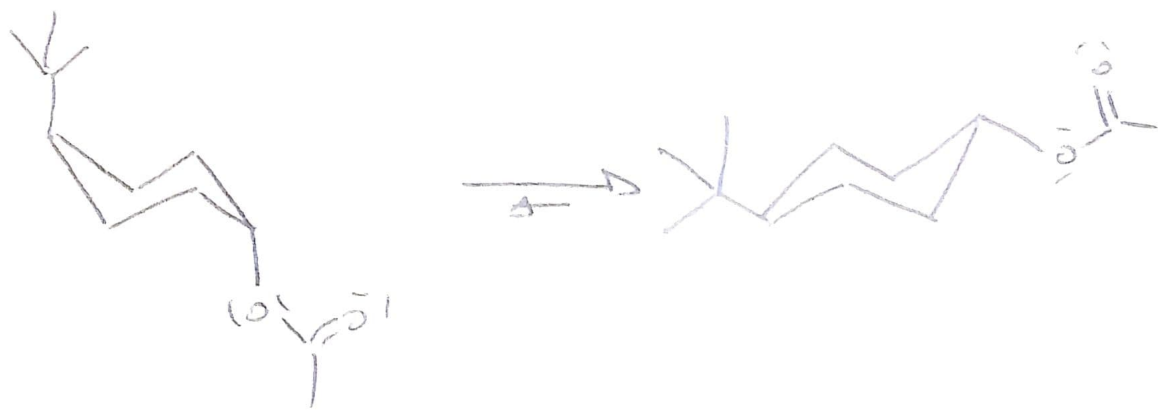
4.

isomère cis:



en supposant que le Bu soit plus encombrant que le groupement acétate, c'est le conformation de droite le plus stable (car Bu en équatorial).

isomère trans:



le conformation de droite est thermiquement plus stable.

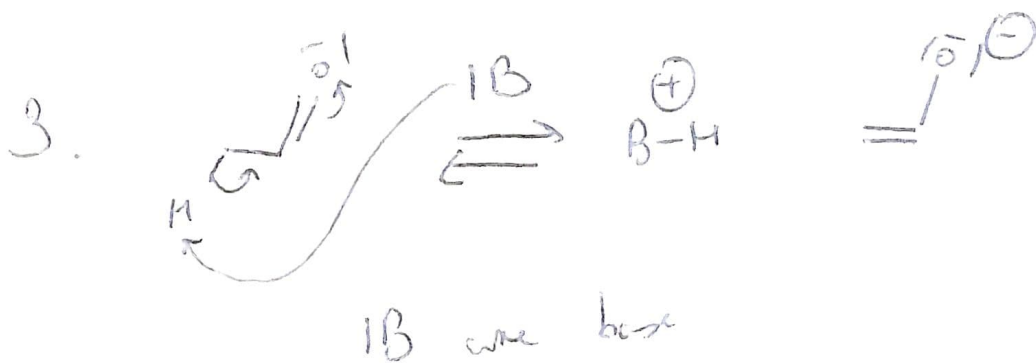
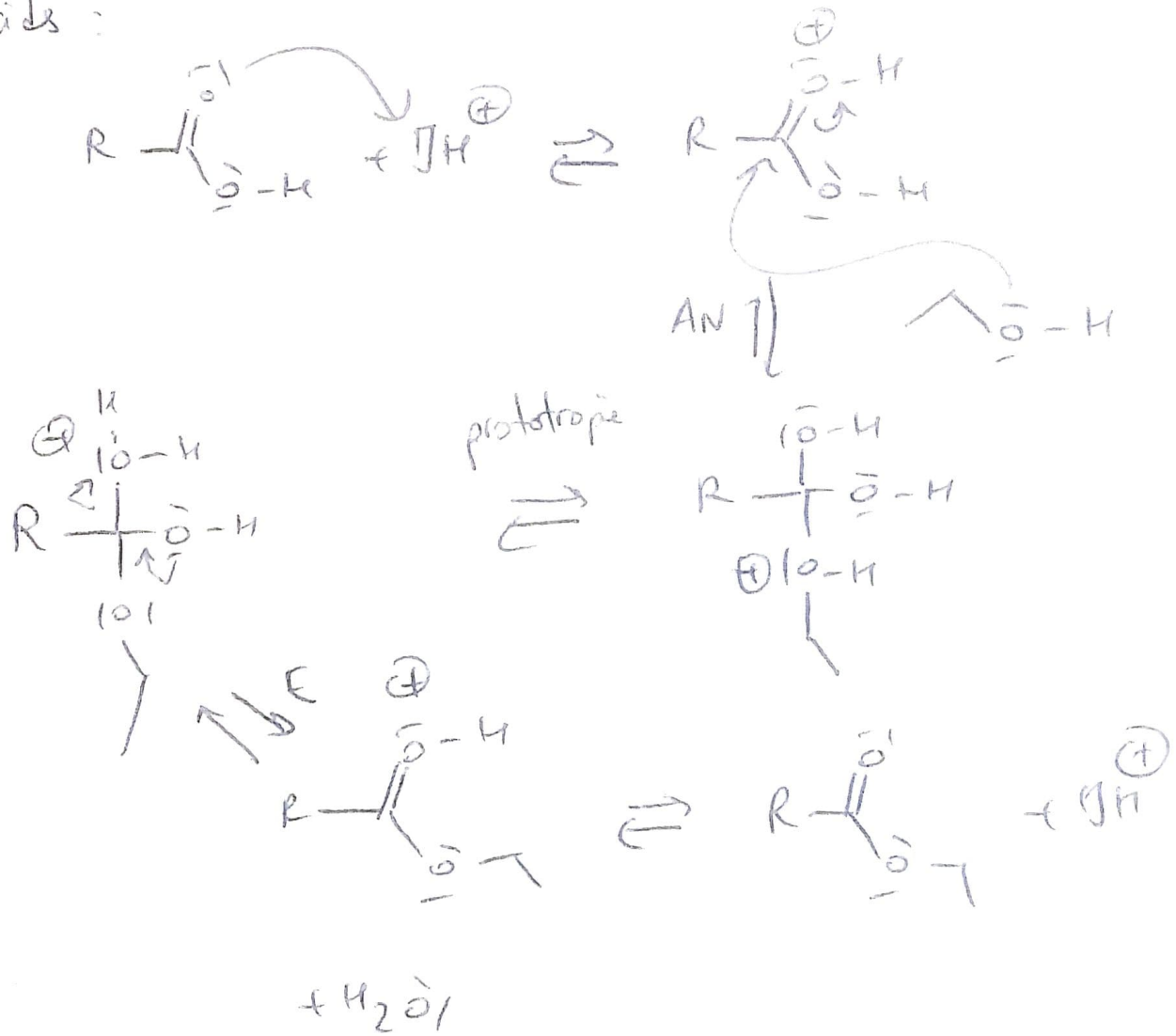
5. La forme majoritaire de l'isomère cis a le groupe acétate en axial, alors que la forme majoritaire de l'isomère trans a le groupe acétate en équatorial.

Il est probable que l'approche d'un nucléophile sur l'acétate soit favorisée par lorsque celui-ci est en position équatoriale, d'où la différence de vitesses observée.

exercice 5:

1. l'APTS permet de faire l'activation électrophile de l'acide adipique pour favoriser la réaction d'AN de l'éthanol.

2. On écrit le mécanisme pour une seule des fonctions acides :



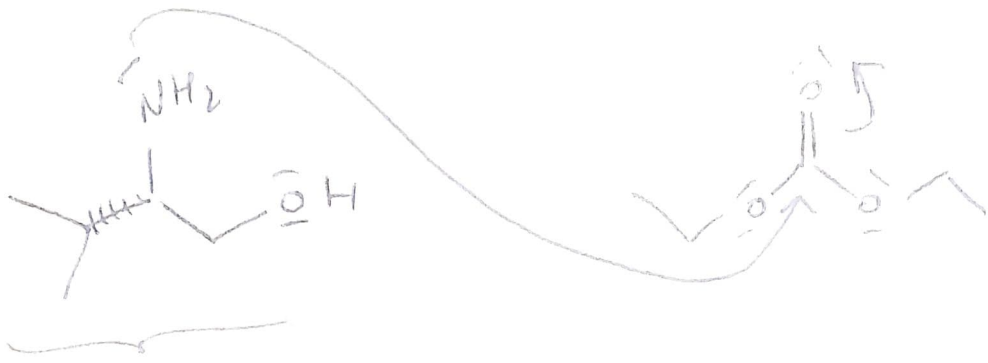
Remarque: la réaction proposée ici est une réaction de type aldolisation sauf que le groupe électro attracteur n'est pas une cétone ou un aldéhyde mais un ester.

L'ion énolate formé est un bon nucléophile et réalise une $A_{V}+E$ sur un autre ester.

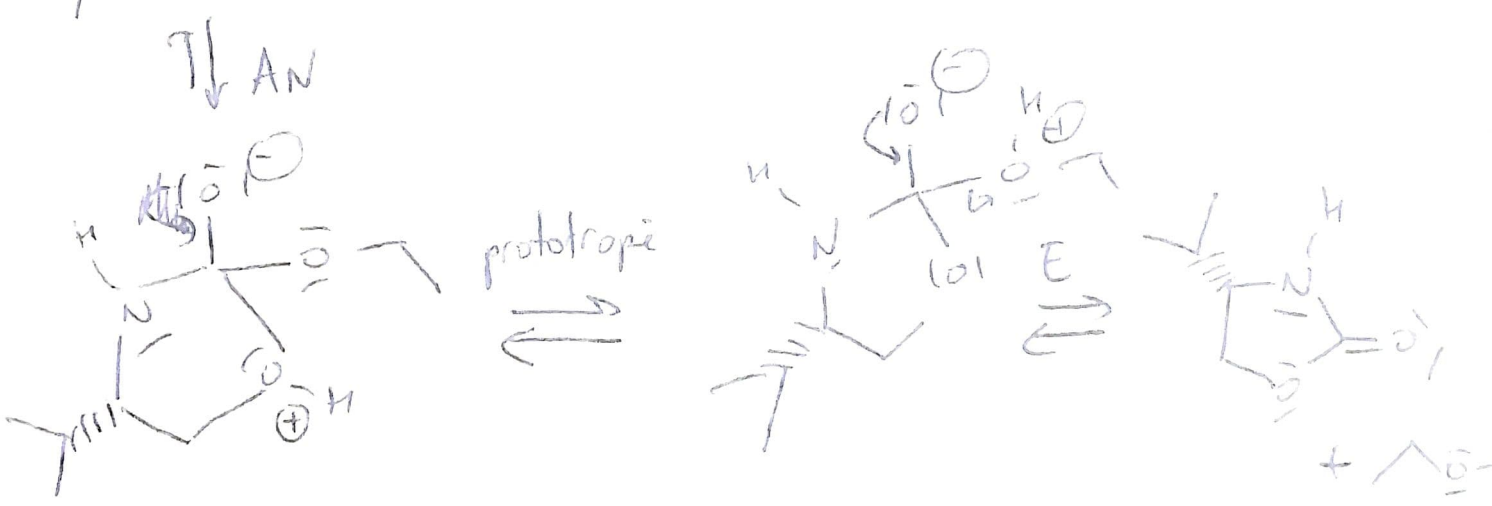
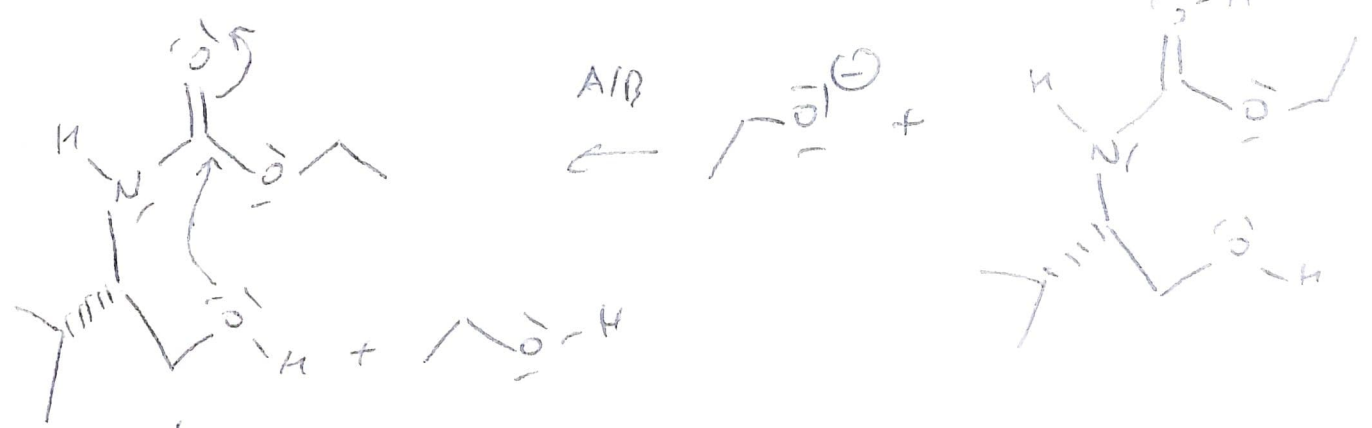
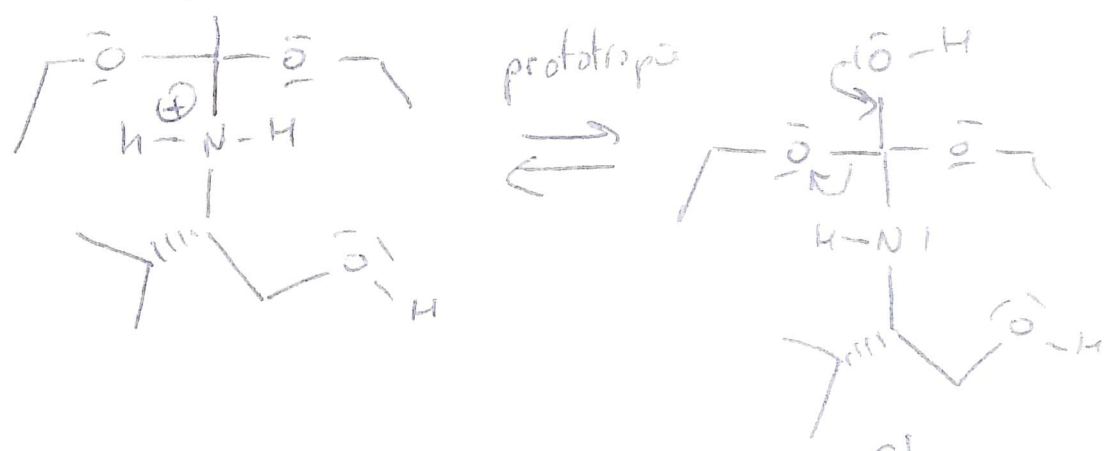
Remarque 2: le choix de la base et molin car en cas d' $A_{V}+E$ parasite de l'éthanolate sur l'ester, le produit obtenu est le même ester!

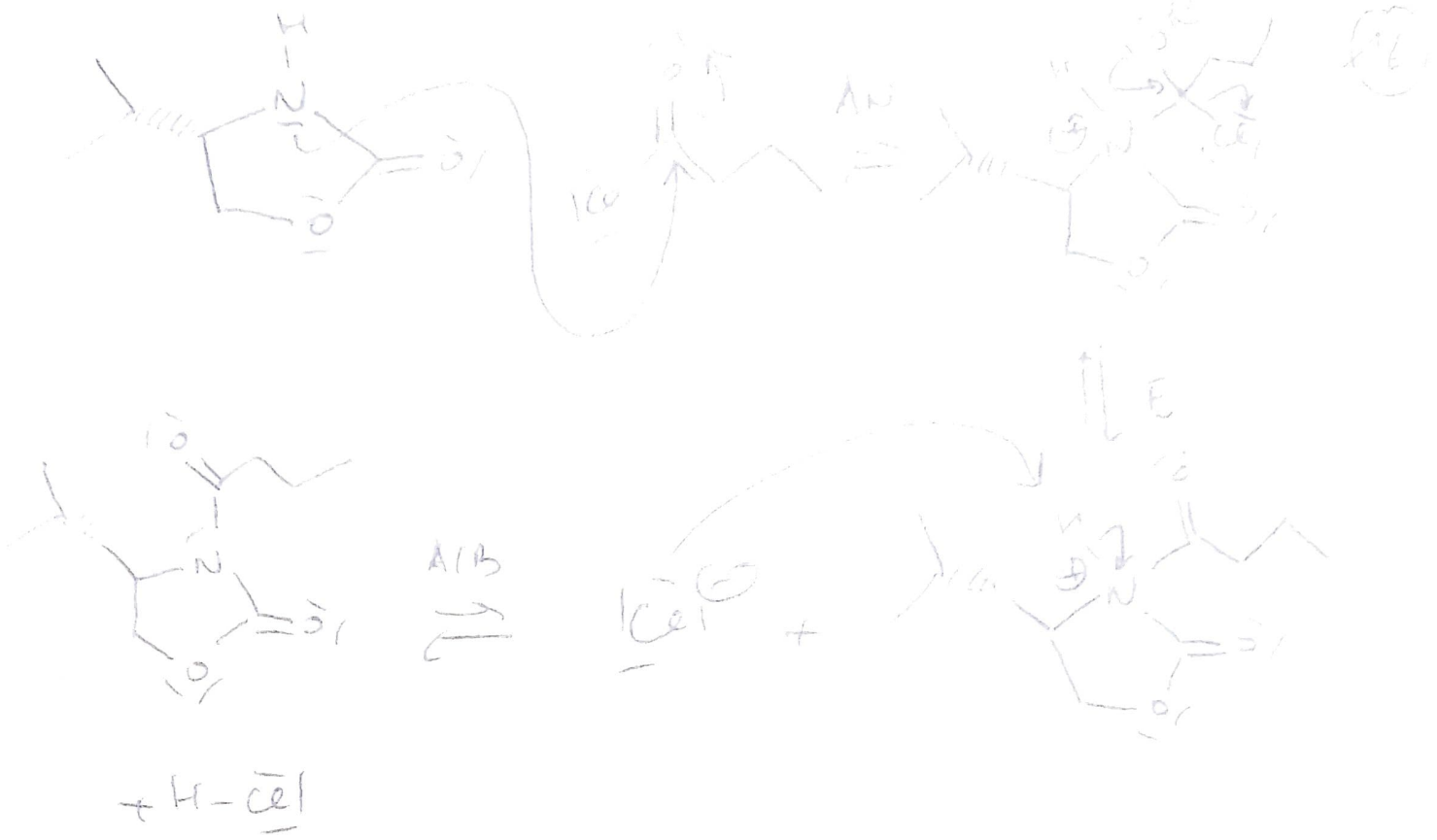
5. La formation préférentielle de C à partir de B est due au fait que cette réaction est intramoléculaire et favorisée par rapport à la réaction intermoléculaire (au moins d'un point de vue entropique ($\Delta n = +1$ vs $\Delta n = 0$)).

exercice 6:



on a 2 nucléophiles,
 a priori: $\text{NH}_2 > \text{O}^- \text{H}$ car $\chi_N < \chi_O$.
 le carbone central est électrophile

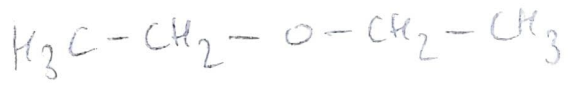




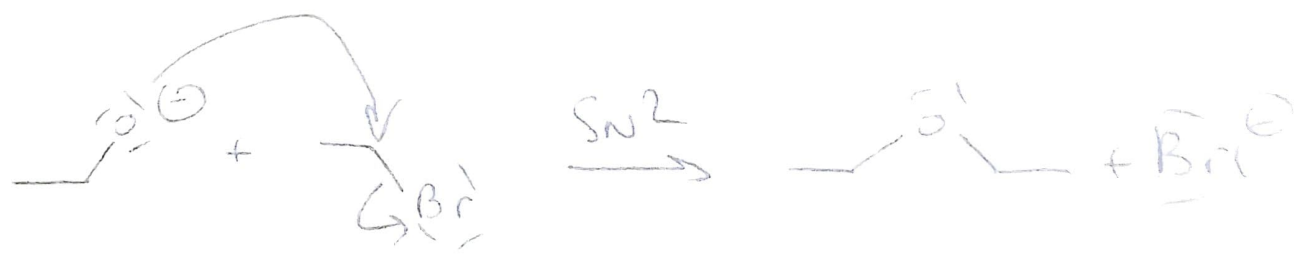
exercice 7:



formule semi développée.

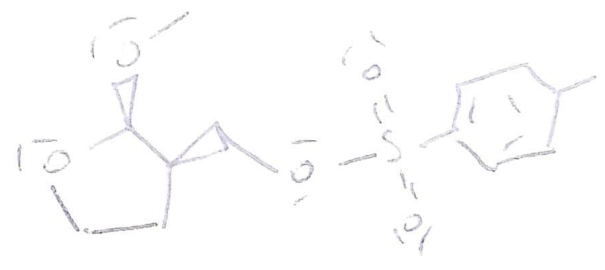


mécanisme:

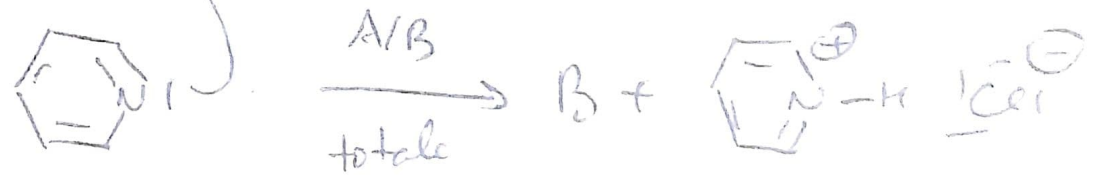
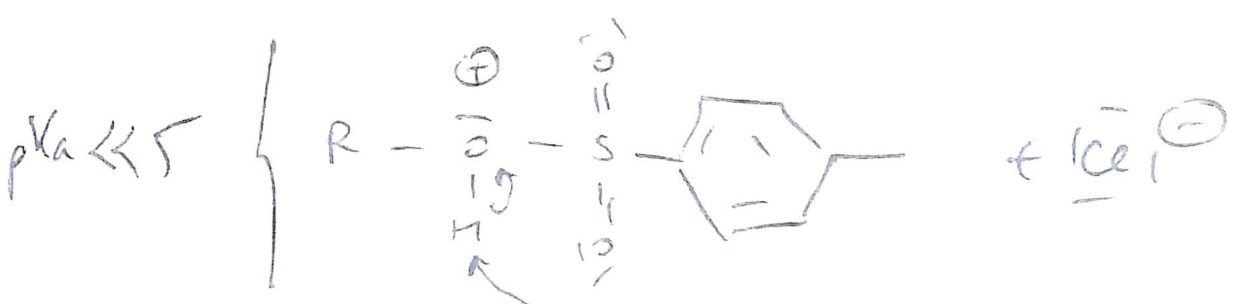
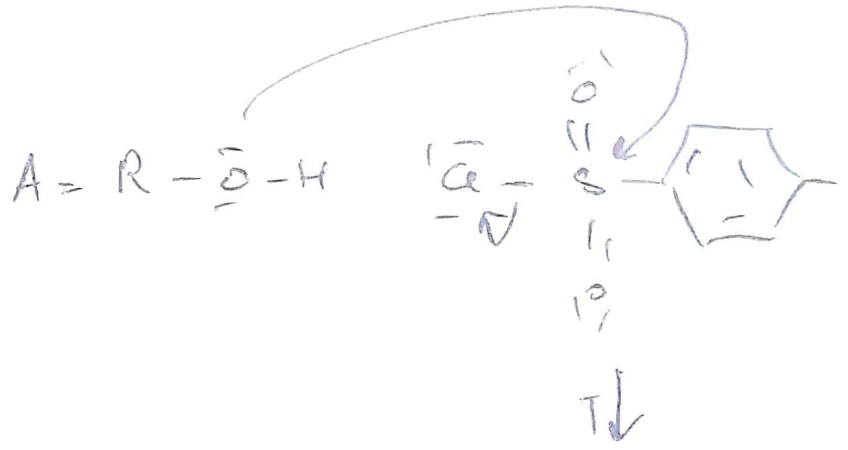


Exercice 8:

1. Le mélange TsCl/pyridine permet de tosyler l'alcool de A, B a donc la structure.



2. La pyridine est une base faible qui permet de déprotomer l'intermédiaire formé lors de la réaction de A sur TsCl:



Cette réaction A/B permet de déplacer le premier équilibre dans le sens de la formation de l'intermédiaire et donc de B.

3.



4.

• B est un électrophile de type $R-\text{CH}_2-\text{OTs}$

→ carbone électrophile primaire

→ $-\text{OTs}$ bon nucléofuge.

• CN^- est un bon nucléophile.

La réaction $B \rightarrow C$ est donc une S_N2 .

5. $A \rightarrow B$ est une activation électrophile, grâce à l'activation du pouvoir nucléofuge de l'alcool.

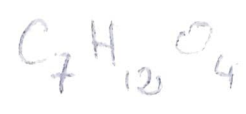
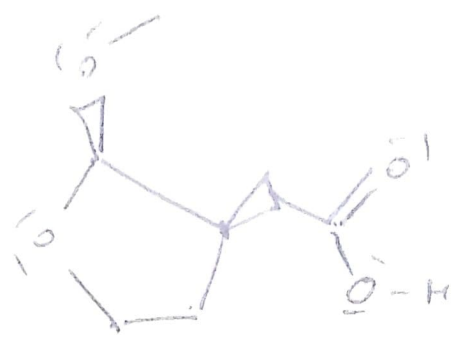
6. C' est issu de l'hydrolyse acide de C.

Les fonctions de C pourraient être hydrolysées sont:

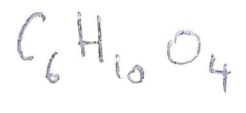
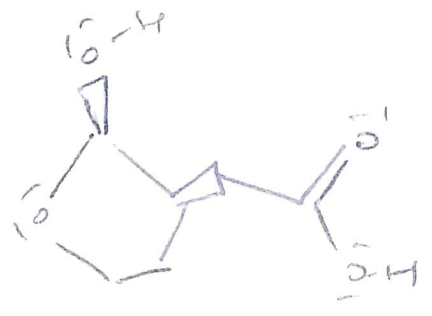
→ le nitrile

→ l'acétal.

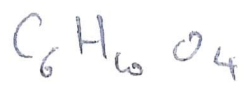
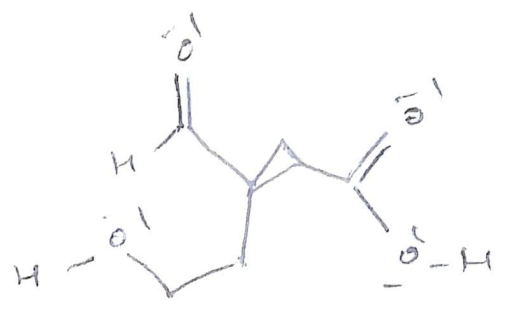
hydrolyse du nitrile seul :



hydrolyse du nitrile et hydrolyse partielle de l'acetal :



hydrolyse du nitrile et hydrolyse totale de l'acetal :

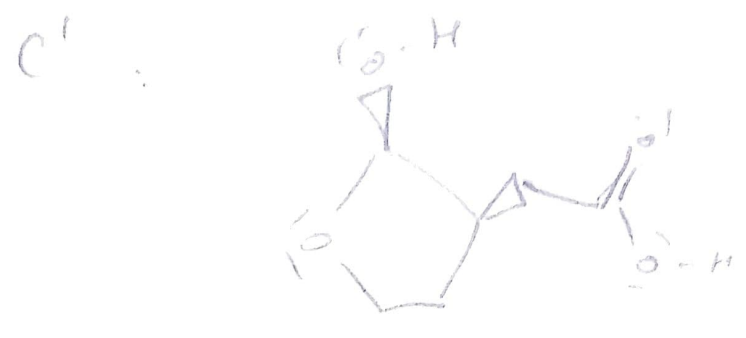


C' correspond à l'une des deux derniers molécules au vu de leur formule brute.

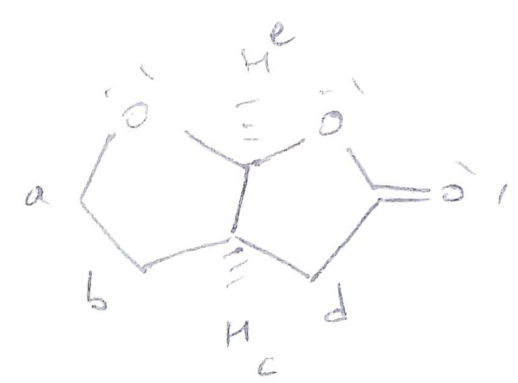
L'IR indique une bande large qui correspond au O-H de l'acide.

Si l'aldéhyde était libre on observerait une bande forte vers $1700-1750\text{ cm}^{-1}$, or il y a seulement une

boîte de fine à 1651 cm⁻¹ qui correspond à
 le C=O de l'acide donc



7.



proton	voisins	multiplet	intégration	attribution
e	1(c) ⇒	doublet	1	$\delta = 6,10 \text{ ppm}$
d	1(c) ⇒	doublet	2	$\delta = 2,65 \text{ ppm}$
a	2(b) ⇒	triplet	2	$\delta = 4,00 \text{ ppm}$
b	1(c) + 2(a) ⇒	doublet de triplet	2	$\delta = 2,00 \text{ ppm}$
c	1(e) + 2(d) + 2(b) ⇒	multiplet	1	$\delta = 3,17 \text{ ppm}$