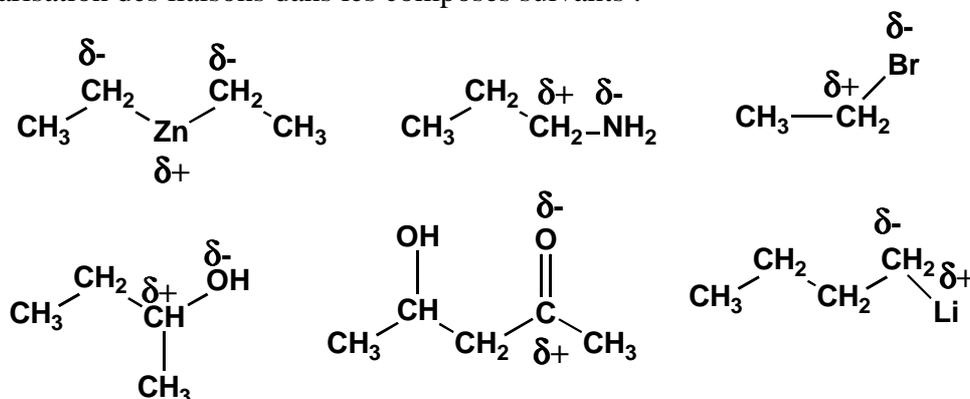


EFFETS ÉLECTRONIQUES DANS LES MOLÉCULES ORGANIQUES

CORRECTIONS

1 Polarisation des liaisons ☺

Indiquer la polarisation des liaisons dans les composés suivants :



2 Effet inductif ☺

À l'aide du tableau des pK_a des acides carboxyliques qui suivent, classer les groupes : -F, -Br, -I, -Cl, -OH, - CH_3 , - CH_3-CH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ par ordre de pouvoir inductif attracteur ou répulsif par rapport à l'hydrogène.

acide carboxylique	pK_a
$\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}$	4,75
$\text{ICH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	3,12
$\text{BrCH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	2,96
$\text{ClCH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	2,85
$\text{FCH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	2,70
HCO_2H	3,70
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	4,87
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$	5,40
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$	6,00
$\text{HOCH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	3,80

L'hydrogène porté par le carbone de l'acide formique a une polarité proche de celle du carbone. Il est très peu attracteur. Les groupes attracteurs confèrent à la fonction acide carboxylique un pK_a inférieur à celui de l'acide formique. Plus le pK_a est faible, plus le groupe est attracteur, plus la fonction acide carboxylique est forte. Les groupes donneurs confèrent à la fonction acide carboxylique un pK_a supérieur à celui de l'acide formique. Plus le pK_a est élevé, plus le groupe est donneur, plus la fonction acide carboxylique est faible.



3 Effet mésomère : description des systèmes conjugués simples

Compléter le tableau suivant :

désignation	exemple et modèle de déplacements électroniques	description : « groupes d'atomes présentant ... »	nombre d'atomes	nombre d'électrons délocalisés
$\pi\sigma\pi$		une liaison simple séparant deux liaisons multiples	4	4
$\pi\sigma\eta$	 anion allyle	une liaison simple séparant une liaison multiple d'un atome porteur de doublet non liant (chargé ou non)	3	4
$\pi\sigma\sigma$	 cation allyle	une liaison simple séparant une liaison multiple d'un atome porteur d'une lacune électronique	3	2
$\pi\sigma e^-$	 radical allyle	une liaison simple séparant une liaison multiple d'un atome porteur d'un électron non apparié	3	3
$\pi\sigma\sigma$		un atome porteur d'un doublet non liant lié à un atome présentant une lacune électronique	2	3



4 Identification des effets électroniques

Préciser pour chacun des groupements ci-dessous la nature de son effet inductif et de son effet mésomère en justifiant votre réponse.

a) $-\text{OCH}_3$: mésomère donneur $n\sigma\pi$ ou $n\sigma\sigma$ / inductif attracteur

b) $-\text{CCl}_3$ inductif attracteur / pas d'effet mésomère

c) $\begin{array}{c} \text{---C---CH}_3 \\ || \\ \text{O} \end{array}$ mésomère accepteur / inductif attracteur

d) $\begin{array}{c} \text{O---C---CH}_3 \\ || \\ \text{O} \end{array}$ mésomère donneur (oxygène de liaison sp^2) / inductif attracteur

e) $-\text{Cl}$ mésomère donneur (doublets du chlore) / inductif attracteur

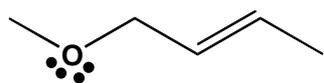
f) $\begin{array}{c} \text{---C---Cl} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ mésomère accepteur (oxygène sp^2) / inductif attracteur

g) $-\text{NH}_2$ mésomère donneur (doublet de l'azote sp^3) / inductif attracteur

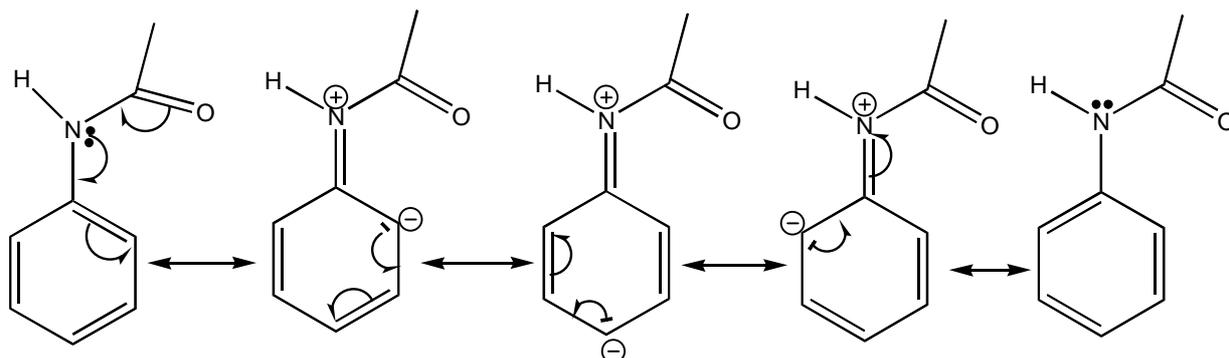
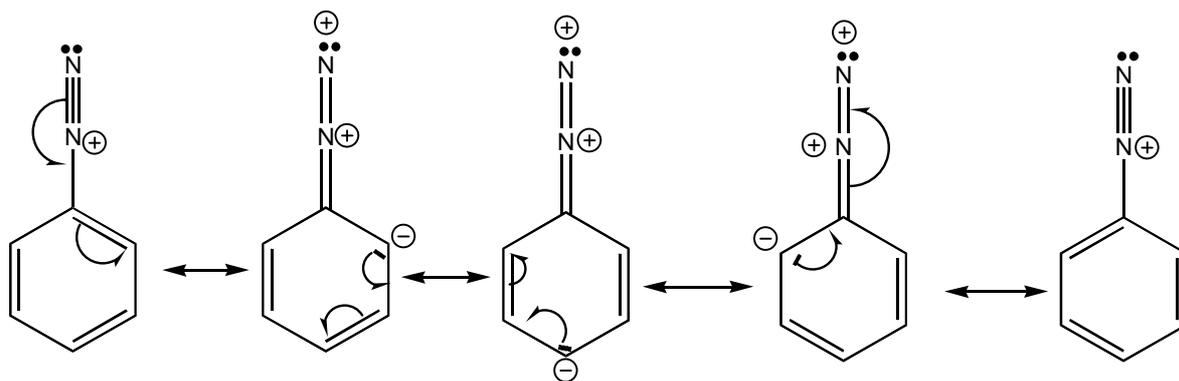
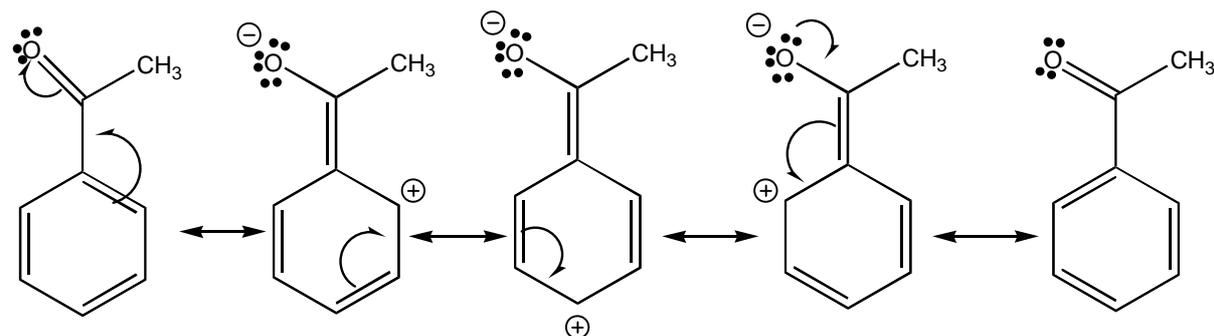
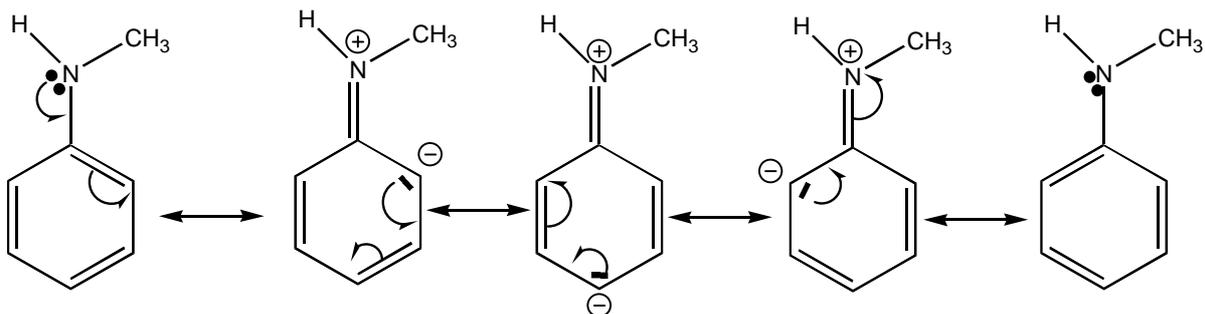
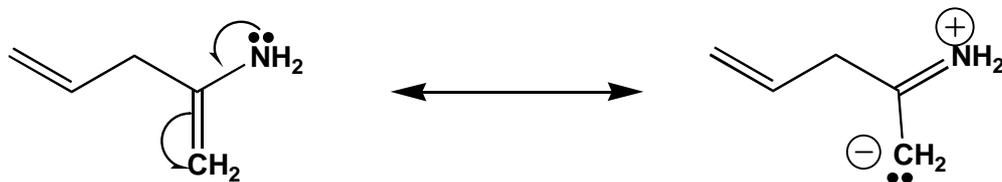
h) $-\text{NO}_2$ mésomère accepteur (azote et oxygène sp^2) / inductif attracteur

5 Formes mésomères ☺

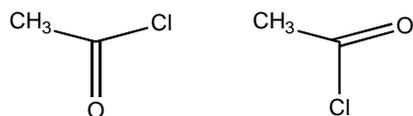
- a) Écrire les formules mésomères des molécules ci-dessous et préciser pour les quatre dernières molécules l'effet + M ou - M exercé par le groupe d'atomes sur le radical phényle.



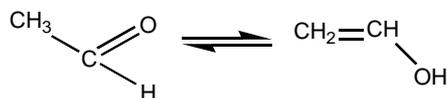
Molécule sans conjugaison



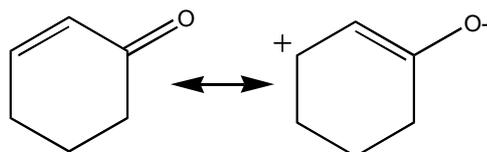
b) Les couples des structures chimiques suivantes représentent-ils des formes mésomères ? si oui, indiquer la forme prépondérante.



2 représentations de la même molécule



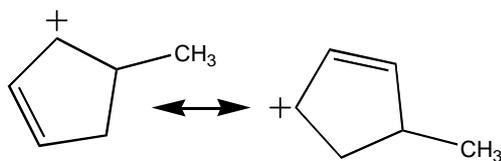
Structures tautomères, on passe de l'une à l'autre par transfert de l'atome d'hydrogène



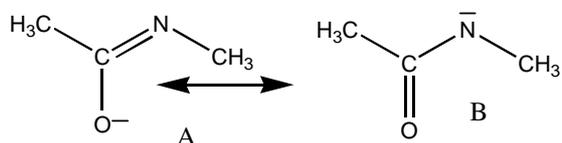
Formes mésomères, la forme prépondérante est celle qui n'a pas de charge



Equilibre acide-base



Formes mésomères, pas de forme prépondérante

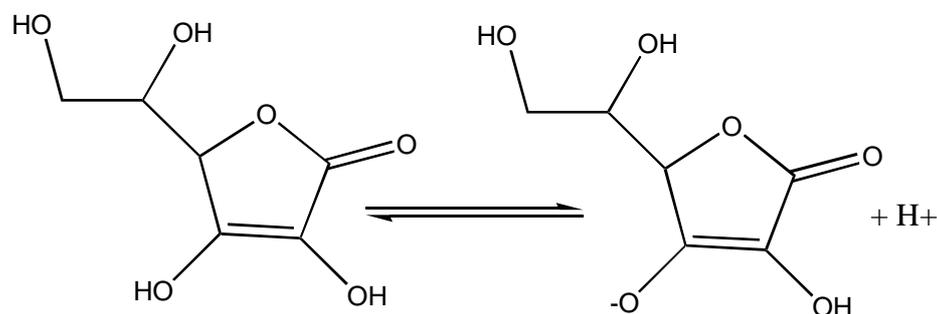


Formes mésomères, la forme prépondérante est celle qui n'a pas de charge: forme B

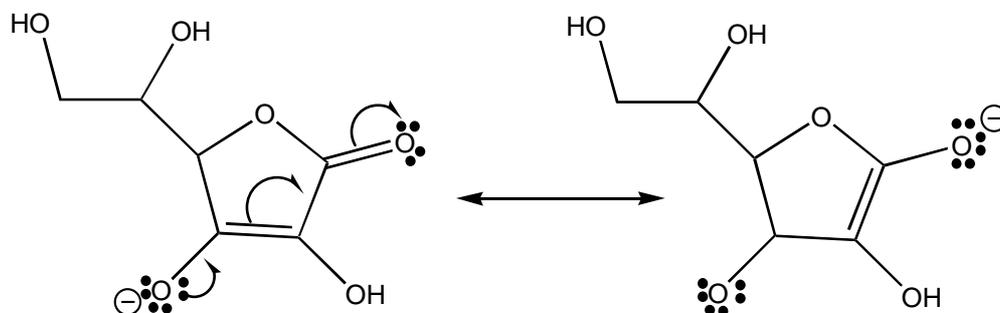
6 Effets électroniques et propriétés acido-basiques ☺

a) Acidité

La molécule d'acide ascorbique, représentée ci-dessous, présente une acidité assez forte ($pK_a = 4,2$). Parmi les quatre atomes d'hydrogène numérotés de 1 à 4, désigner celui correspondant à cette acidité (on raisonne sur la stabilité de la forme chargée, ici la base conjuguée associée).

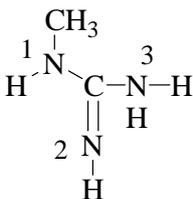


Le proton le plus acide est porté par l'oxygène qui peut délocaliser la charge négative dans le système conjugué le plus étendu. $n \sigma \pi \sigma \pi$ dans ce cas



b) Basicité

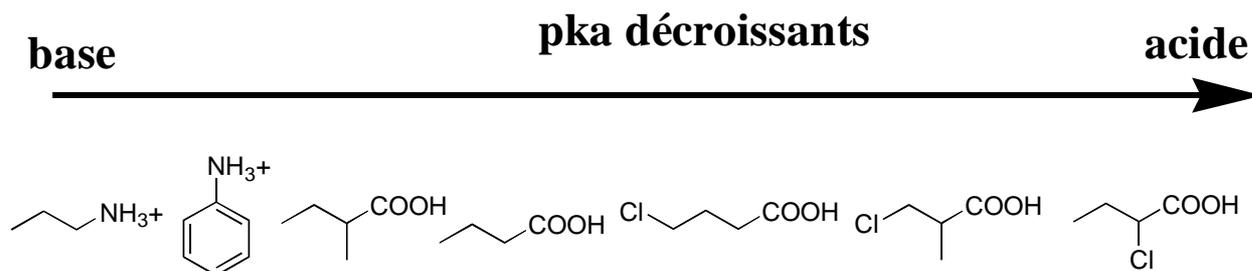
Les trois atomes d'azote de la molécule représentée ci-dessous peuvent fixer un proton. Indiquer l'atome d'azote responsable de la plus forte basicité, c'est-à-dire celui menant à la formation de l'acide le plus stable. (on raisonne encore sur la stabilité de la forme chargée, soit dans ce cas l'acide conjugué associé).



Idem exercice 6 e

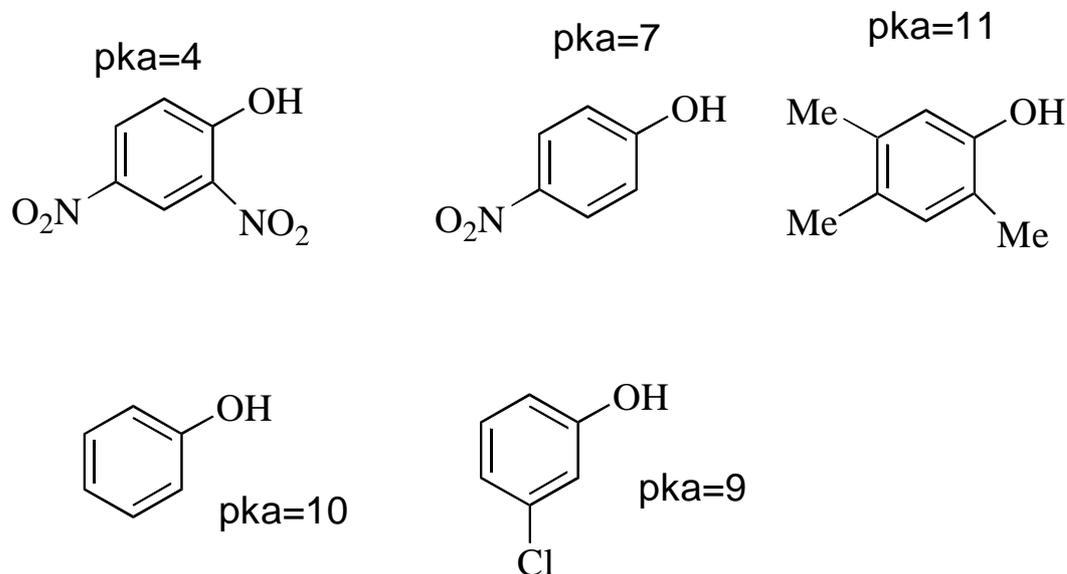
c) Classement d'acides

Classer les sept composés suivants par ordre de pK_a décroissants.



d) Acidité des phénols

Les valeurs des pK_a de ces phénols sont approximativement 4, 7, 9, 10 et 11. Attribuer son pK_a à chaque phénol en expliquant votre raisonnement.



Plus le noyau benzénique porte de groupes attracteurs, plus le pka est faible

Plus le noyau benzénique porte de groupes donneurs, plus le pka est élevé

e) Acido-basicité des acides aminés

L'arginine, la lysine, l'acide glutamique sont des acides aminés.

Les acides aminés, dans la plupart des organismes, sont de la série L. Quelle est la caractéristique de la série L pour les trois acides aminés présentés ?

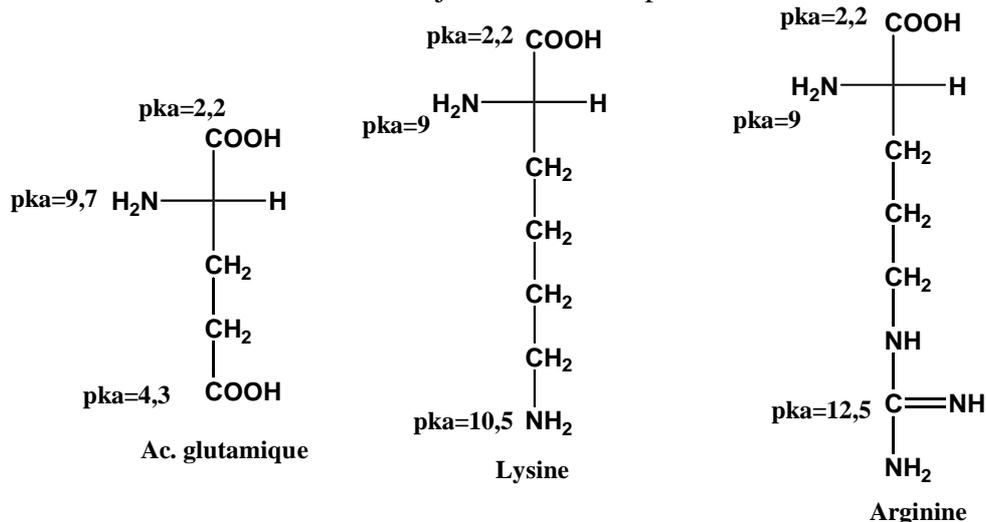
Quelle est la configuration absolue du carbone de la position 2 ?

La formule développée des trois acides aminés montre pour chacun, trois fonctions ionisables dont les pK_a sont les suivants :

Arginine	$pK_{a1} = 2,2$	$pK_{a2} = 9,0$	$pK_{a3} = 12,5$
Lysine	$pK_{a1} = 2,2$	$pK_{a2} = 9,0$	$pK_{a3} = 10,5$
Acide glutamique	$pK_{a1} = 2,2$	$pK_{a2} = 4,3$	$pK_{a3} = 9,7$

Pour chaque cas, faire correspondre un pK_a avec une fonction ionisable.

En utilisant les effets inductifs et/ou mésomères justifier votre réponse.



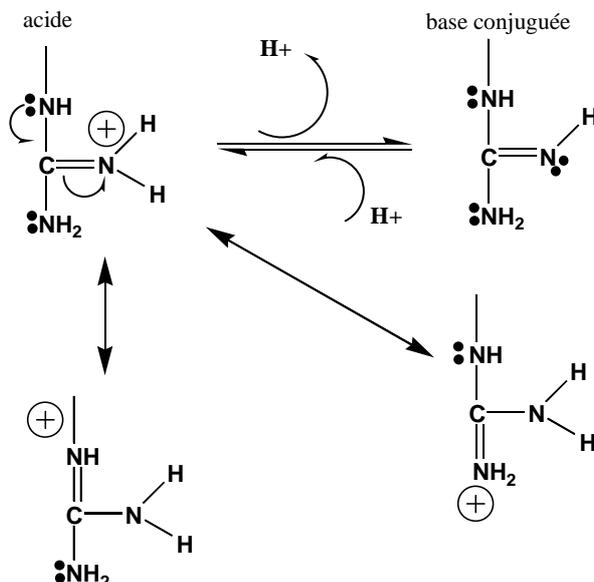
-Dans la convention de Fischer, le carbone le plus oxydé, dans ce cas l'acide carboxylique occupe la position haute.

-Si la fonction amine, $-NH_2$ est à gauche du carbone asymétrique, l'acide α aminé est de la série L.

-Les carbones α de ces acides aminés de la série L sont tous de configuration S, sauf celui de la cystéine et celui de la glycine.

-Les pK_a des fonctions amines ($-NH_2$) et carboxyliques ($-COOH$) portées par le carbone α sont plus bas que ceux des fonctions identiques portées par des chaînes alkyles. Cela provient des effets électro attractifs mutuels de ces fonctions.

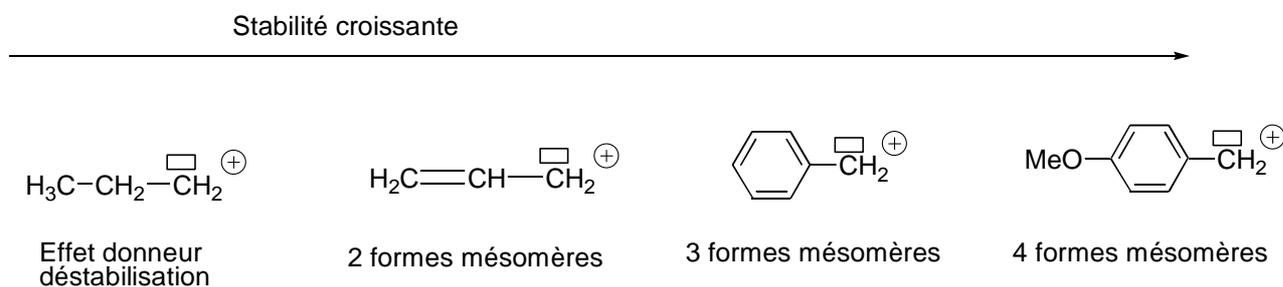
En ce qui concerne l'arginine, le groupement distal la forme protonnée est une structure conjuguée stable qui se déprotonera très difficilement.



7 Stabilité d'intermédiaires réactionnels [⊕]

a) Stabilité des carbocations

Classer les carbocations suivants par ordre de stabilité croissante en détaillant les différents effets électroniques.

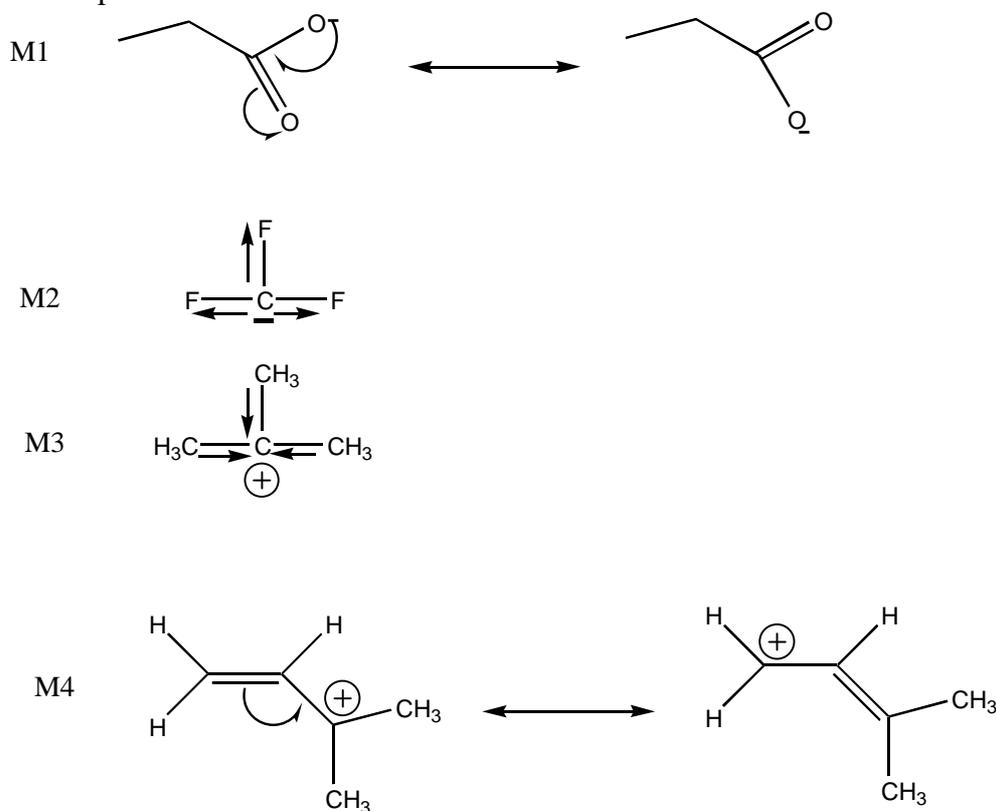


On dit souvent qu'un carbocation primaire est moins stable qu'un carbocation tertiaire. Justifier pourquoi et expliquer l'anomalie apparente : $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2^+$ est plus stable que $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$.

Le carbocation tertiobutylique est stabilisé par l'effet électronique donneur des méthyle.
Le carbocation de l'aniline est stabilisé par effet mésomère (4 formes limites)

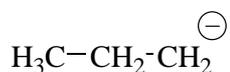
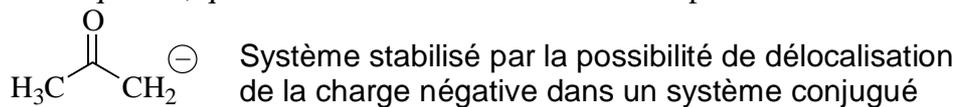
b) Détailler les effets électroniques qui stabilisent chacun de ces ions.

Quels sont les points communs et les différences entre les cas M1 et M4?



M1 et M4 sont stabilisés dans des systèmes conjugués. Pas de formes mésomères prépondérante dans le cas de M1. M4 présente une forme mésomère prépondérante.

c) Justifier, dans chaque cas, quel est l'intermédiaire réactionnel le plus stable ?



$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}_2^\ominus$ plus stable que $\text{CH}_3-\text{CH}_2^\ominus$ la charge de l'électron est stabilisée par l'effet $-I$ des chlores.

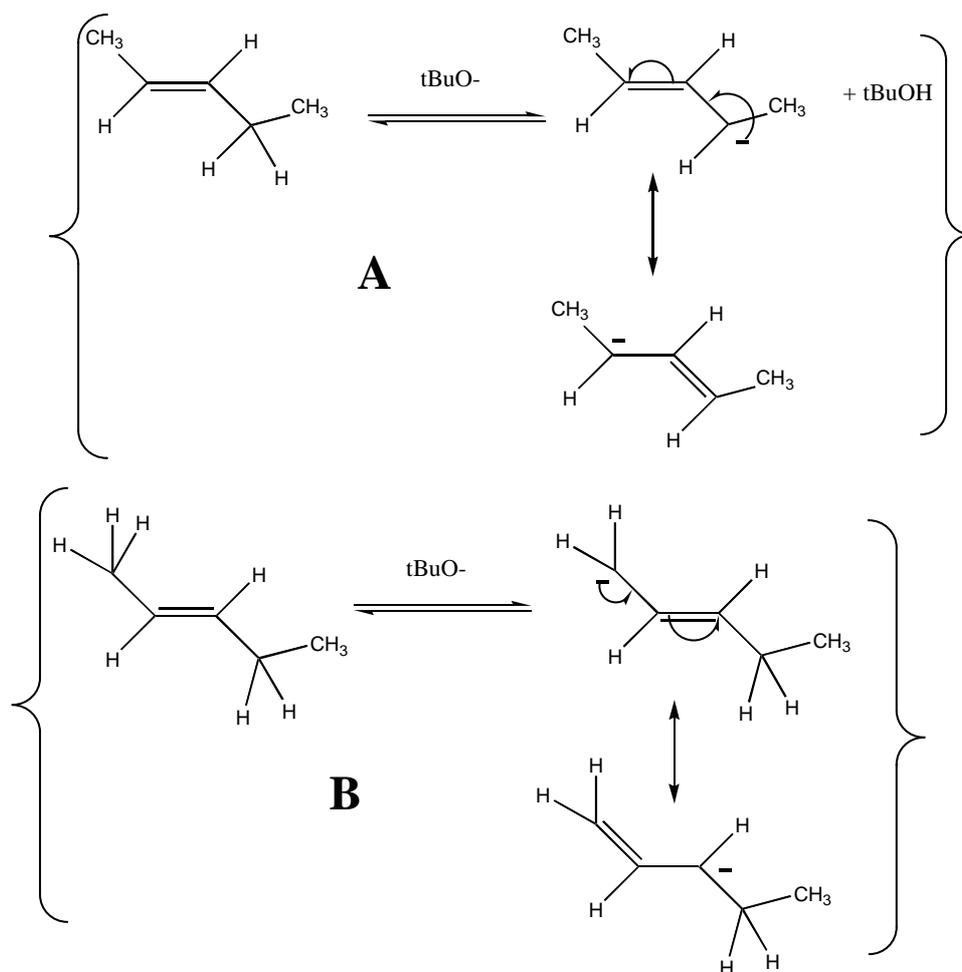
d) Formation de carbanions

Quels sont les carbanions qui se formeront préférentiellement lorsque l'on traitera les composés suivants par une base forte (tBuO^- par exemple) ?

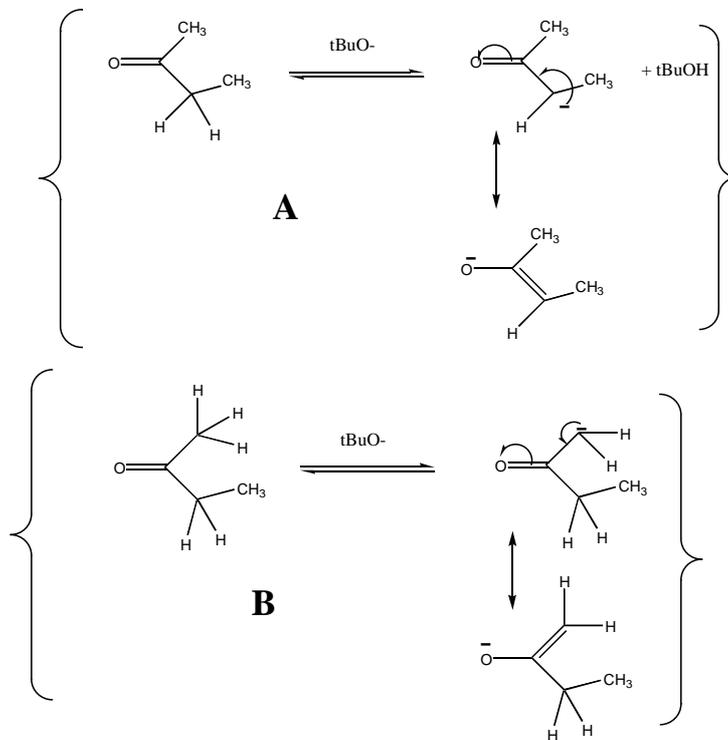
❶ $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ Pent-2-ène

❷ $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ Butan-2-one

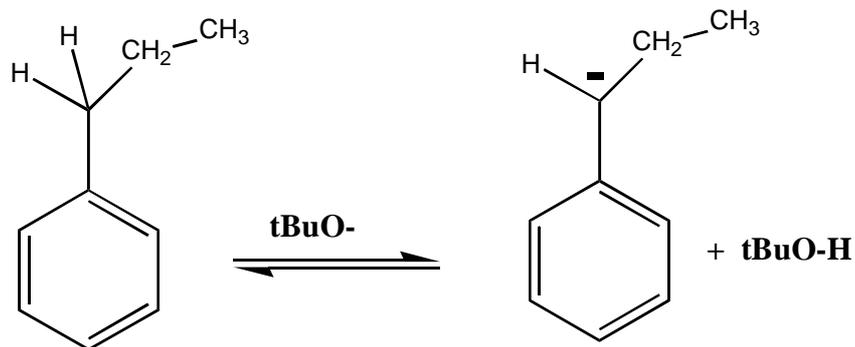
❸ $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ Propylbenzène



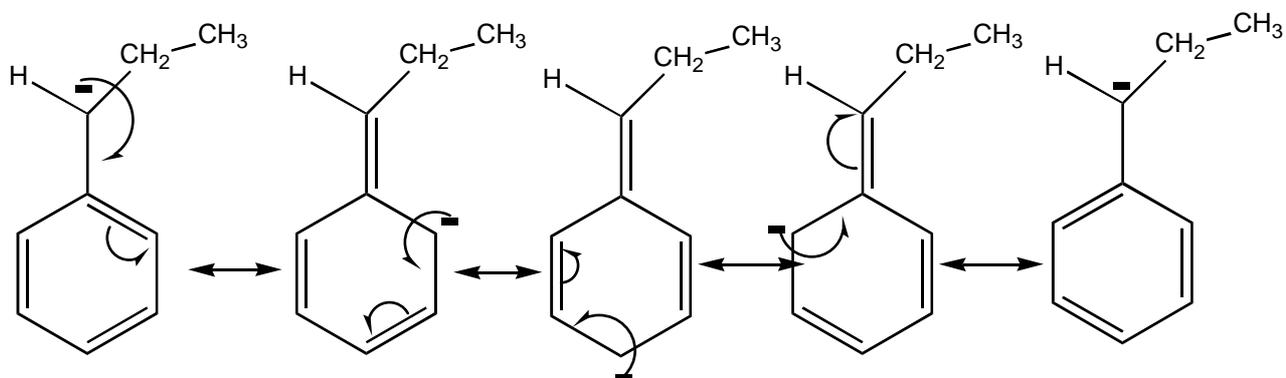
Le cas A présente des structures mésomères plus substituées que le cas B ce qui stabilisera l'intermédiaire de réaction.



A favorisée pour des raisons identiques au cas précédent.



Structure stabilisée par conjugaison

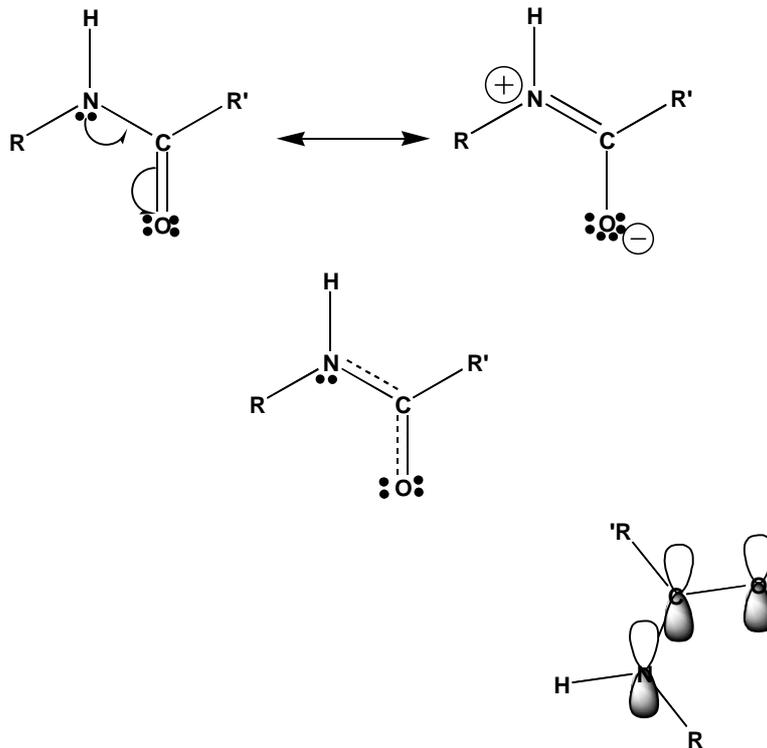
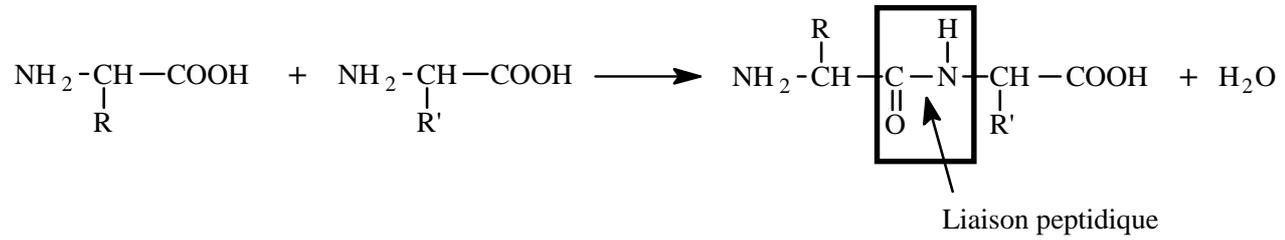


8 La liaison peptidique ☺

La liaison peptidique assure la liaison de deux acides aminés successifs dans une protéine. Cette liaison peptidique ne permet pas la libre rotation. Pourquoi ?

Quelle est la géométrie adoptée par les quatre atomes encadrés ?

Justifier votre réponse par des schémas.



Les quatre atomes de la liaisons (H, N, C, O) sont dans un même plan : la structure est conjuguée, stabilisée par l'énergie de résonance.

NOTION D'AROMATICITÉ

1 Molécules et ions aromatiques ☺

Quelles sont parmi les espèces suivantes celles qui sont aromatiques selon le critère de Hückel ?

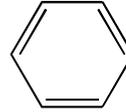
a) non



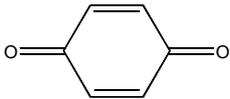
b) non



c) oui



d) *p*-benzoquinone non



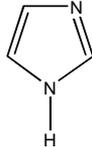
e) non



f) non g)

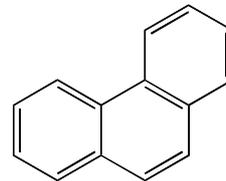


imidazole oui

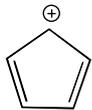


h) phénantrène

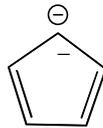
oui



i) non



j) oui

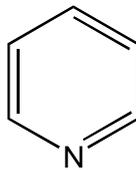


k) non

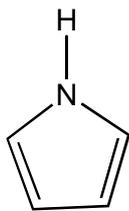


2 Composés aromatiques hétérocycliques ☺

Sachant que les quatre composés suivants sont aromatiques, en déduire l'état d'hybridation de l'hétéro atome.



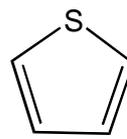
pyridine



pyrrole



furane



thiophène

Pour que le système soit aromatique, donc aussi conjugué, les hétéroatomes présentent une hybridation sp^2