

✂ Exercice 1

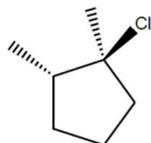
1- On fait réagir de la soude diluée sur l'isomère (R) du 2-chloropentane. La vitesse de la réaction augmente si la concentration de la soude augmente.

- Quel est le mécanisme suivi par cette réaction ?
- Ecrire le mécanisme réactionnel correspondant à l'aide du formalisme des flèches courbes et commenter la sélectivité de la réaction.
- On remplace le 2-chloropentane par le 2-bromopentane. Quelle est la conséquence sur la vitesse de la réaction ?

2- Un composé **A**, le (R)-1-chloro-1-phényléthane, est traité par de la soude diluée en solution aqueuse. Le produit **B** est obtenu en mélange racémique.

- Représenter **A** et **B** en convention de Cram.
- Quel est le mécanisme suivi par cette réaction ? Ecrire le mécanisme réactionnel à l'aide du formalisme des flèches courbes.
- Discuter de l'activité optique du milieu en fin de réaction.

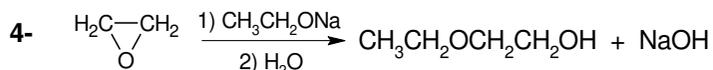
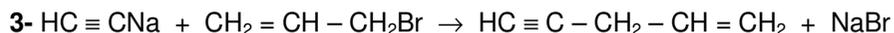
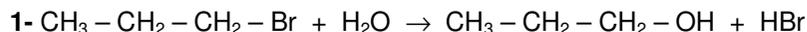
3- Le composé **C** représenté ci-contre, traité par une solution de soude dans l'éthanol à température ambiante subit une réaction de type S_N1 .
Le mélange réactionnel final sera-t-il optiquement actif ?



✂ Exercice 2

Dans chacune des réactions suivantes, identifier le site nucléophile et le site électrophile qui interagissent puis le nucléofuge.

NB : les composés de type RNa sont en réalité l'association de l'anion R^- et du cation Na^+ .



✂ Exercice 3

Expliquer les résultats suivants en écrivant le mécanisme réactionnel mis en jeu à l'aide du formalisme des flèches courbes et la structure du(des) produit(s) formé(s) :

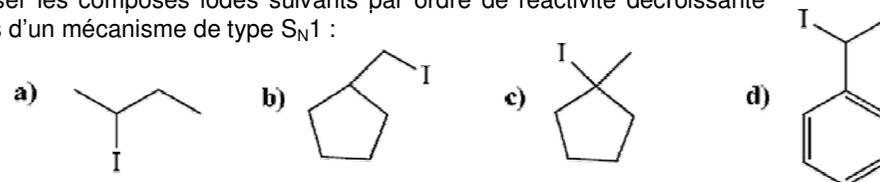
1- Le (2R,3S) 2-chloro-3-méthylpentane traité par du cyanure de sodium $NaCN$ dans la propanone donne un unique produit **A**.

2- Le (R) 2-iodobutane en solution dans le méthanol donne un mélange racémique de deux produits **B** et **B'**, de formule brute $C_5H_{12}O$.

3- Traité par le méthanoate de sodium $HCOONa$ dans le DMSO (diméthylsulfoxyde), le (S) 2-bromobutane, conduit à un unique produit **C** de formule brute $C_5H_{10}O_2$.

✂ Exercice 4

1- Classer les composés iodés suivants par ordre de réactivité décroissante vis-à-vis d'un mécanisme de type S_N1 :



2- Le composé halogéné CH_3-O-CH_2-Br est plus réactif vis-à-vis d'une S_N1 que le 2-bromopropane : proposer une explication.

3- L'hydrolyse (traitement par H_2O) du 3-chloro-3-méthylpent-1-ène forme un mélange racémique de deux produits de formule brute $C_6H_{12}O$ dont le spectre de RMN^1H présente :

- un triplet comptant pour 3 H ;
- un quadruplet comptant pour 2 H ;
- un singulet comptant pour 3 H ;
- un autre singulet comptant pour 1 H ;
- un triplet comptant pour 1 H ;
- un doublet comptant pour 2 H ;

a) Écrire le mécanisme réactionnel à l'aide du formalisme des flèches courbes et représenter le(s) produit(s) attendu(s).

b) En plus de ce(s) produit(s), on obtient aussi du 3-méthylpent-2-ène-1-ol. Représenter ce produit et proposer un mécanisme pour justifier sa formation.

✂ Exercice 5

Sans variation de volume, on introduit un excès d'iodure de sodium dans $V = 200$ mL d'une solution aqueuse de (R) 2-bromooctane à la concentration molaire $C = 0,500$ mol.L $^{-1}$. Le mélange réactionnel conduit à la formation de 2-iodooctane selon une réaction totale.

Une fois la réaction terminée, on analyse le mélange réactionnel par polarimétrie dans un tube de 200 mm de longueur : on obtient un pouvoir rotatoire $\alpha = 8,40^\circ$.

Données :

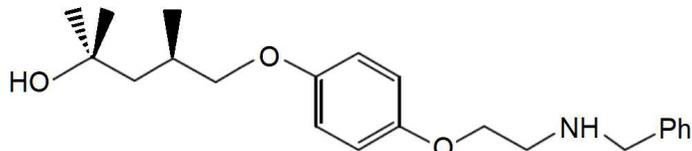
- Masse molaire du 2-bromooctane : $M_1 = 192,9$ g.mol $^{-1}$;
- Masse molaire du 2-iodooctane : $M_2 = 239,9$ g.mol $^{-1}$;
- Pouvoir rotatoire spécifique du (R) 2-bromooctane : $[\alpha]_{D,20}^R = -34,6^\circ \cdot dm^{-1} \cdot g^{-1} \cdot cm^3$
- Pouvoir rotatoire spécifique du (S) 2-iodooctane : $[\alpha]_{D,20}^S = 46,3^\circ \cdot dm^{-1} \cdot g^{-1} \cdot cm^3$

1- Montrer que la valeur de pouvoir rotatoire obtenue n'est ni en accord avec un mécanisme de type S_N1 , ni avec un mécanisme de type S_N2 .

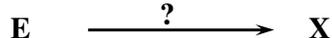
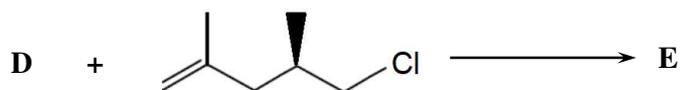
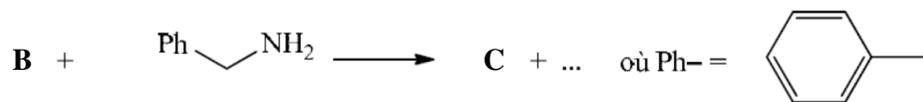
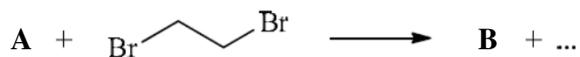
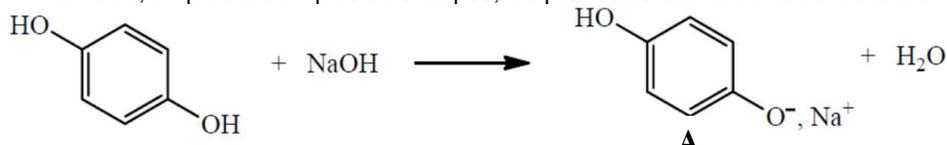
- 2- On observe donc un mélange de S_N1 et de S_N2 .
- Montrer que le mélange contient 87,8 % d'un des énantiomères du 2-iodo-octane et 12,2 % de l'autre.
 - En déduire la proportion de 2-bromooctane ayant subi une S_N1 et une S_N2 .

✧ Exercice 6

On s'intéresse à la synthèse de la molécule **X** ci-dessous.



Pour cela, on procède en plusieurs étapes, les premières étant décrites ci-dessous :



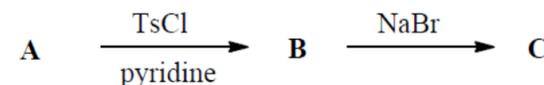
- Quel type de réaction est mis en jeu lors de la formation de l'espèce **A**. Proposer un mécanisme réactionnel.
- L'espèce **B** a pour formule brute $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$. Son spectre de RMN ^1H présente un singulet comptant pour 1 H, deux triplets comptant chacun pour 2 H et un massif comptant pour 4 H caractérisé par un déplacement chimique centré sur 7,4 ppm.
 - Indiquer la formule topologique du composé **B** en accord avec le spectre de RMN ^1H décrit ci-dessus.
 - Proposer un mécanisme réactionnel expliquant la transformation de **A** en **B**. Quel rôle joue alors le composé **A** ?
- L'espèce **C** a pour formule brute $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_2$. Indiquer sa formule topologique puis proposer un mécanisme réactionnel expliquant la transformation de **B** en **C**.

- Indiquer la formule topologique du composé **D** puis proposer un mécanisme réactionnel expliquant sa formation à partir de **C**.
- Indiquer la formule topologique du composé **E** puis proposer un mécanisme réactionnel expliquant sa formation à partir de **D**.
- Proposer des conditions opératoires pour passer du composé **E** au produit final **X** puis indiquer le mécanisme réactionnel correspondant.

✧ Exercice 7

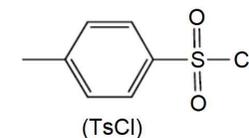
Une synthèse nécessite l'utilisation du (R) bromure de 2-méthylhexylmagnésium.

- Indiquer la formule topologique de ce composé et proposer des réactifs pour le synthétiser.
- Le réactif organique nécessaire pour cette synthèse n'est pas disponible au laboratoire. On se propose donc de le synthétiser selon la séquence réactionnelle suivante en partant du (R) 2-méthylhexan-1-ol **A** :



Données : TsCl désigne le chlorure de paratoluènesulfonyle, ou chlorure de tosylo, représenté ci-contre.

Le chlorure de paratoluènesulfonyle TsCl permet la transformation d'un alcool en ester sulfonique en présence de pyridine Pyr selon l'équation :



- À l'aide des données, écrire l'équation de formation de **B** à partir de **A** détaillant la structure des réactifs et produits.
- Justifier que le groupe d'atomes O-Ts est un bon groupe nucléofuge.
- Proposer un mécanisme réactionnel illustrant la formation de **C**.
- Pourquoi le passage direct de **A** à **C** par action du bromure de sodium n'est-il pas possible ?