

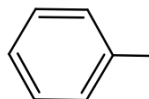
✂ **Exercice 1**

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.

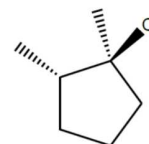
- Quel est le mécanisme suivi par cette réaction ?
- Ecrire le mécanisme réactionnel correspondant à l'aide du formalisme des flèches courbes et commenter la sélectivité de la réaction.
- On remplace le 2-chloropentane par le 2-bromopentane. Quelle est la conséquence sur la vitesse de la réaction ?

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 (la structure du groupe « Phényl- » est rappelée ci-contre).
- 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⁺**.

- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Br} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} + \text{HBr}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{I} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2^+\text{-CH}_3 + \text{I}^-$
- $\text{HC} \equiv \text{CNa} + \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{NaBr}$
- $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{O} \end{array} \xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}]{1) \text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{NaOH}$

✂ **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) :

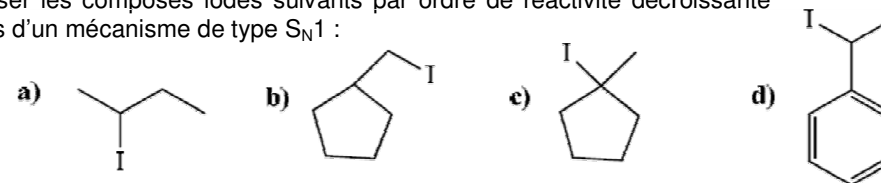
1- Le (2R,3S) 2-chloro-3-méthylpentane traité par du cyanure de sodium NaCN dans le propanone donne un unique produit **A**.

2- Le (R) 2-iodobutane en solution dans le méthanol donne un mélange racémique de deux produits **B** et **B'**, de formule brute C₅H₁₂O.

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 C₅H₁₀O₂.

✂ **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 CH₃-O-CH₂-Br est plus réactif vis-à-vis d'une S_N1 que le 2-bromopropane : proposer une explication.

3- L'hydrolyse (traitement par H₂O) du 3-chloro-3-méthylpent-1-ène forme un mélange racémique de deux produits de formule brute C₆H₁₂O dont le spectre de RMN¹H 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-èn-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 longueur ℓ = 200 mm : on obtient un pouvoir rotatoire α = 8,40°.

Données :

- Masse molaire du 2-bromooctane : M₁ = 192,9 g.mol⁻¹ ;
- Masse molaire du 2-iodooctane : M₂ = 239,9 g.mol⁻¹ ;
- Pouvoir rotatoire spécifique du (R) 2-bromooctane : [α]_{D,20} = - 34,6° .dm⁻¹.g⁻¹.cm³
- Pouvoir rotatoire spécifique du (S) 2-iodooctane : [α]_{D,20} = 46,3° .dm⁻¹.g⁻¹.cm³

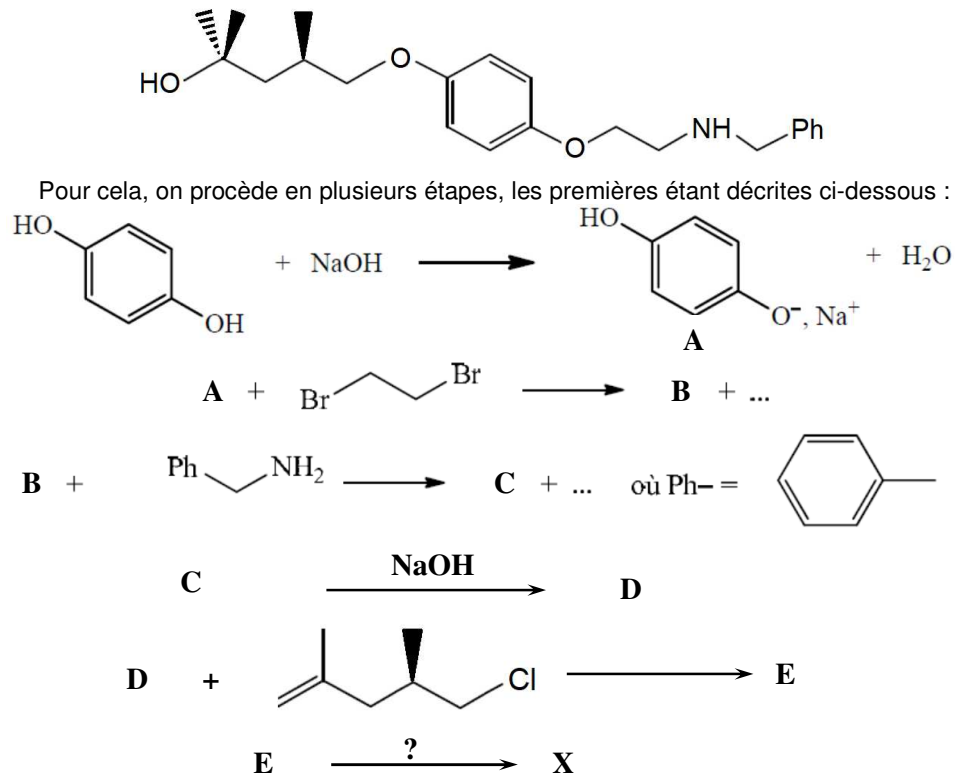
1- Montrer que la valeur de pouvoir rotatoire obtenue n'est ni en accord avec un mécanisme de type S_N1, ni avec un mécanisme de type S_N2.

2- On note « x_S » la proportion de (S) 2-iodooctane et « x_R » celle de (R) 2-iodooctane obtenus dans le mélange réactionnel analysé. Montrer que $x_S = 87,8\%$ et $x_R = 12,2\%$.

3- On note « x_1 » la proportion de (R) 2-bromooctane ayant subi une S_N1 et « x_2 » la proportion de (R) 2-bromooctane ayant subi une S_N2 . Quels liens existe-t-il entre x_1 , x_2 , x_S et x_R ? En déduire la valeur de x_1 et de x_2 .

✧ Exercice 6

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



1- Quel type de réaction est mis en jeu lors de la formation de l'espèce **A**. Proposer un mécanisme réactionnel.

2- L'espèce **B** a pour formule brute $C_8H_9O_2Br$. 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.

a) Indiquer la formule topologique du composé **B** en accord avec le spectre de RMN 1H décrit ci-dessus.

b) Proposer un mécanisme réactionnel expliquant la transformation de **A** en **B**. Quel rôle joue alors le composé **A** ?

3- L'espèce **C** a pour formule brute $C_{15}H_{17}NO_2$. Indiquer sa formule topologique puis proposer un mécanisme réactionnel en deux étapes expliquant la transformation de **B** en **C**.

4- Par analogie avec une des étapes précédentes, indiquer la formule topologique du composé **D** puis proposer un mécanisme réactionnel expliquant sa formation à partir de **C**.

5- Indiquer la formule topologique du composé **E** puis proposer un mécanisme réactionnel expliquant sa formation à partir de **D**.

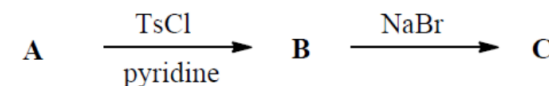
6- Proposer des conditions opératoires pour passer du composé **E** au produit final **X** puis indiquer le mécanisme réactionnel correspondant.

✧ Exercice 7

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

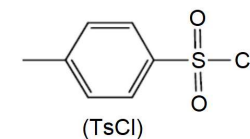
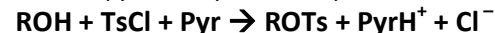
1- Indiquer la formule topologique de ce composé et proposer des réactifs pour le synthétiser.

2- 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 :



a) À l'aide des données, écrire l'équation de formation de **B** à partir de **A** en utilisant une formule topologique pour ces deux espèces.

b) Justifier que le groupe d'atomes O-Ts est un bon groupe nucléofuge.

c) Proposer un mécanisme réactionnel illustrant la formation de **C**.

d) Pourquoi le passage direct de **A** à **C** par action du bromure de sodium n'est-il pas possible ?