

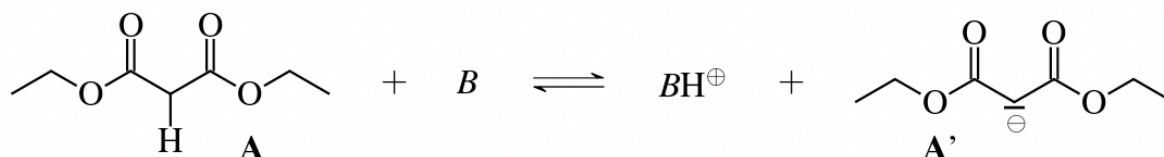
6.1 Étude d'une substitution nucléophile (concours ENSIETA) (★★)

Dans certaines conditions, le (*R*)-1-bromo-1-phénylthane traité par le méthanolate de sodium ($\text{CH}_3\text{O}^- \text{Na}^+$) en solution diluée dans le méthanol, donne un mélange de 77,5 % de stéréoisomère *S* et 22,5 % du même stéréoisomère *R* par un processus de substitution nucléophile.

1. Représenter les deux stéréoisomères du produit (représentation de Cram).
2. Que peut-on conclure quant au mécanisme de la réaction ?
3. Évaluer la part relative des processus impliqués dans cette réaction.

6.2 Nucléophilie/basicité de l'anion du malonate de diéthyle (d'après X) (★)

Le malonate de diéthyle *A* (ou propanedioate de diéthyle) réagit en milieu basique (un équivalent de base *B*) pour engendrer l'anion *A'*, qui possède des propriétés basiques et nucléophiles.



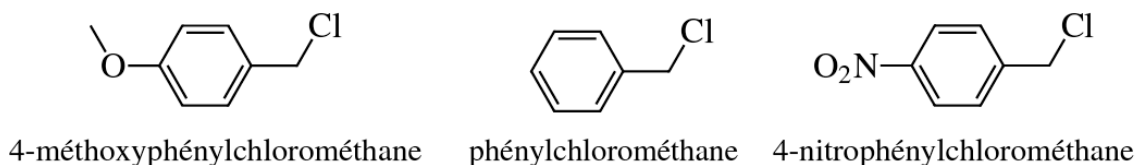
1. Justifier la stabilité de l'anion *A'*. L'anion *A'* est mis à réagir avec du 1,2-dibromoéthane. On isole un produit *C* de formule moléculaire $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Br}$.
2. Proposer la structure du produit *C* en décrivant le mécanisme de la réaction. Le produit *C* est traité par de l'éthanolate de sodium ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- \text{Na}^+$) en solution diluée, afin d'éviter les réactions intermoléculaires. Le produit *D* de formule moléculaire $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ est obtenu. La réalisation d'un spectre infrarouge montre que *D* ne possède pas de fonction alcène.
3. Proposer une structure pour le composé *D*, ainsi que le mécanisme de la réaction. Quelle réaction peut contribuer à une diminution du rendement en produit *D* ?

6.3 Stéréochimie des réactions de substitution nucléophile (★★)

L'hydrolyse (réaction avec l'eau) du (*R*)-2-bromooctane dans un mélange eau/éthanol (solvant polaire) conduit à 83 % de (*S*)-octan-2-ol et 17 % de (*R*)-octan-2-ol. En revanche, la même réaction d'hydrolyse conduite dans le même solvant sur le (*R*)-1-bromo-1-phénylthane conduit à la racémisation complète. Expliquer la différence de comportement des deux substrats, écrire le mécanisme de la réaction dans le cas de l'hydrolyse du (*R*)-1-bromo-1-phénylthane.

6.4 Effet de substituant (★)

La réaction à 298 K du méthanol solvant (méthanolyse), qui est un solvant polaire, sur le 4-méthoxyphénylchlorométhane est 2500 fois plus rapide que la même réaction sur le phénylchlorométhane. La réaction sur le 4-nitrophénylchlorométhane est 3000 fois plus lente que la même réaction sur le phénylchlorométhane. Expliquer ces observations.



6.5 Réactivité comparée des dérivés halogénés (d'après École de l'air) (★★)

On réalise deux séries d'expériences :

- expérience (a) : on place 10 mL d'une solution d'iodure de sodium (NaI) dans la propanone (acétone) (solution à 15 %) dans deux tubes à essai. On ajoute 10 gouttes de 1-bromobutane dans un tube, et dans l'autre tube 10 gouttes de 2-bromobutane. Dans le premier tube, du bromure de sodium précipite au bout de trois minutes alors qu'il faut plus de trente minutes pour le second tube ;
- expérience (b) : on reprend le même mode opératoire en utilisant une solution de nitrate d'argent dans l'éthanol à la place de l'iodure de sodium. Les composés halogénés sont maintenant le 2-bromobutane et le 2-méthyl-2-bromopropane. Dans le tube contenant le 2-bromobutane, le bromure d'argent se forme au bout de 15 minutes alors qu'il ne faut que quelques secondes dans le tube contenant le 2-méthyl-2-bromopropane.

1. À propos de l'expérience (a)

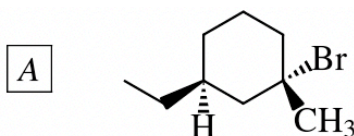
- Écrire les équations-bilans des deux réactions de l'expérience (a). De quel(s) type(s) de mécanisme(s) s'agit-il ?
- Quel est le nucléophile dans l'expérience (a) ? Quel est le nucléofuge ?
- Que pensez-vous de la force du nucléophile ?
- Quelle est la nature du solvant dans l'expérience (a) ?
- Les résultats précédents précisent-ils le type de réaction ? La réponse devra être justifiée. Donner le mécanisme de la réaction la plus rapide.
- Proposer un classement de la réactivité des halogénoalcanes fondé sur le résultat de la question précédente.

2. À propos de l'expérience (b)

- Dans l'expérience (b), quel est le nucléophile ? Que pensez-vous de sa force ?
- Donner la nature du solvant.
- Préciser l'utilité du nitrate d'argent.
- Les résultats précédents précisent-ils le type de réaction ? La réponse devra être justifiée. Vous donnerez un classement de la réactivité des halogénoalcanes suivant leur classe.
- Donner le mécanisme de la réaction la plus rapide.

6.6 Stéréochimie des réactions des dérivés halogénés (École de l'air) (★)

Soit A, le composé représenté figure ci-après.



- Nommer ce composé. Préciser les descripteurs stéréochimiques du (ou des) carbone(s) asymétrique(s) (ou stéréogène(s)).

On fait réagir A avec l'éthanol. On obtient alors un mélange équimolaire de deux composés B₁ et B₂ de formule moléculaire C₁₁H₂₂O.

- Représenter ces composés. Proposer un mécanisme de formation.
- Discuter du pouvoir rotatoire du mélange.
- On fait cette fois réagir A avec de la soude (solution aqueuse d'hydroxyde de sodium). Plusieurs réactions sont en compétition. Elles conduisent aux produits (ou ensembles de produits) C et D de formule respective C₉H₁₆ et C₉H₁₈O. Discuter des réactions mises en jeu et des produits obtenus.

6.7 Déshydrohalogénéation du dibromostilbène (Centrale-Supélec) (★★)

Le dibromostilbène, noté *A*, a pour formule $Ph-CHBr-CHBr-Ph$. Le groupe *Ph* représente le radical phényle lié par une liaison simple à un carbone. Le bromostilbène, noté *B*, a pour formule $Ph-C(Br)=CH-Ph$.

1. Le composé *A* présente trois stéréoisomères de configuration que l'on notera A_1 , A_2 et A_3 : le composé chimique contenant des molécules de A_1 ne présente pas de pouvoir rotatoire ; dans la molécule A_2 , les deux atomes de carbone stéréogènes sont de descripteurs stéréochimiques *R*. Représenter A_1 , A_2 et A_3 . On utilisera impérativement la représentation de NEWMAN en conformation décalée.

2. Quel type de stéréoisomérisme présente le composé *B* ?

3. Le composé chimique contenant uniquement des molécules A_1 , qui ne présente pas de pouvoir rotatoire, est soumis à une réaction de déshydrohalogénéation de molecularité 2 (mécanisme E2) ; on obtient alors B_1 .

a. Quel réactif peut-on employer pour réaliser cette transformation ?

b. Le fait de chauffer favorise-t-il cette réaction ?

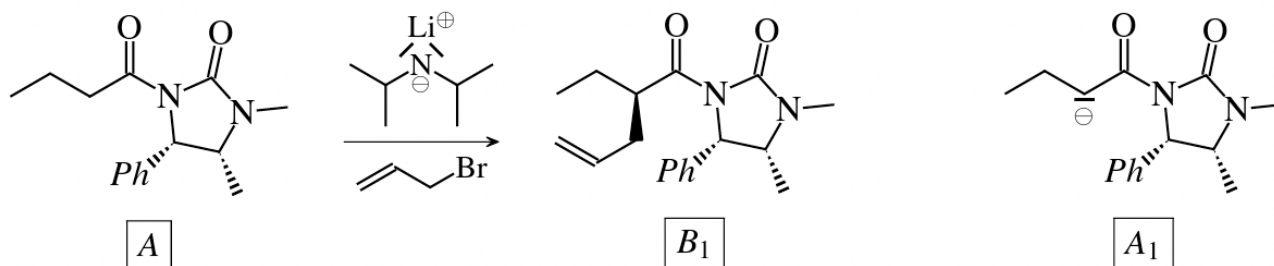
c. Comme il s'agit d'une réaction de mécanisme E2, indiquer, en justifiant, la stéréochimie du composé B_1 et son descripteur stéréochimique.

4. On réalise la réaction de déshydrohalogénéation précédente sur un mélange A_2 et A_3 ; qu'obtient-on ?

5. Par une séquence non décrite, on obtient la molécule de formule $Ph-CH_2-CHBr-Ph$. On fait réagir à froid une solution aqueuse diluée d'hydroxyde de sodium. Quel est le produit organique *C* obtenu ? Par quel type de mécanisme ?

6.8 Action d'un nucléophile de type énolate (d'après Mines-Ponts) (★★)

L'imidazolidone *A* est mise à réagir en présence de diisopropylamidure de lithium (LDA, base forte) et d'un composé bromé pour donner B_1 avec un rendement de 94 %. On indique que l'action du diisopropylamidure de lithium conduit à la formation de l'anion A_1 .



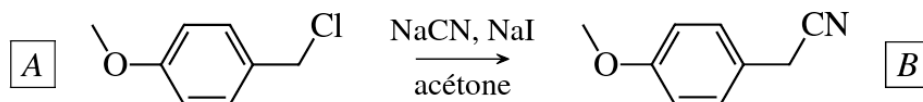
1. Proposer un mécanisme pour le processus décrit.

2. Déterminer, en justifiant, les descripteurs stéréochimiques de chacun des atomes de carbone asymétriques (stéréogènes) de la molécule B_1 . Quelle autre molécule B_2 aurait-on pu obtenir ? Quelle relation de stéréoisomérisme lie B_1 et B_2 ?

3. En vous appuyant sur des considérations d'encombrement de faces d'attaque, proposer une explication à la sélectivité de l'obtention de B_1 .

6.9 Accélération d'une réaction par les ions iodure (d'après Agro-Véto) (★★)

On réalise la transformation suivante.



Le protocole est le suivant :

- À une solution de *para*-(chlorométhyl)anisole A dans de l'acétone est ajouté par petites portions du cyanure de sodium NaCN puis de l'iodure de sodium NaI. Le mélange est chauffé à reflux pendant 16 heures.
- Le mélange réactionnel est filtré. La phase solide (essentiellement composée de chlorure de sodium NaCl) est jetée.
- La phase liquide est évaporée sous pression réduite de façon à éliminer l'acétone.
- L'huile obtenue est diluée dans un mélange biphasique eau-benzène. La phase organique est isolée, séchée et évaporée sous pression réduite.
- Le brut réactionnel est purifié par distillation sous pression réduite.

1. L'iodure de sodium permet d'augmenter sensiblement la vitesse de réaction. Comment appelle-t-on un tel composé ? Donner la structure de l'intermédiaire réactionnel faisant intervenir NaI et expliquant l'accroissement de la vitesse de réaction.
2. Que contiennent la phase organique et la phase aqueuse après passage de l'huile dans un mélange biphasique eau-benzène ?
3. Donner une méthode permettant d'assécher la phase organique.