

Ce qu'il faut connaître :

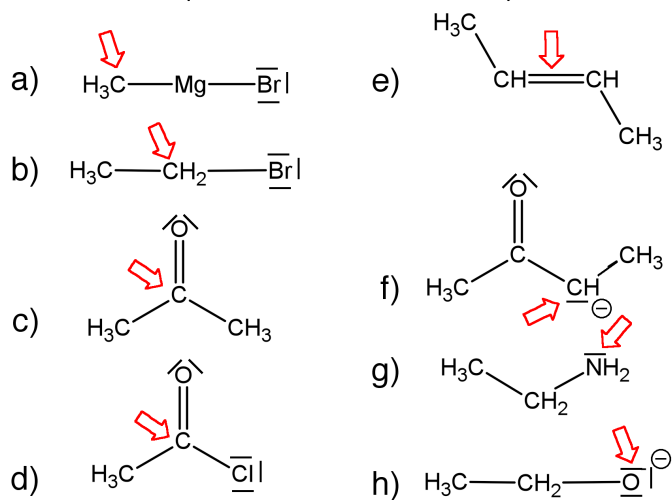
- Définitions et propriétés de l'effet inductif, de l'effet mésomère
- Définitions de nucléophile, électrophile, substitution, élimination, addition
- Définitions de chimiosélectivité, régiosélectivité, stéréosélectivité, stéréospécificité
- Notion d'acte élémentaire, de molécularité, d'intermédiaire réactionnel, de complexe activé, d'état de transition.
- Diagramme d'énergie potentielle

Ce qu'il faut savoir faire :

- Identifier les sites électrophiles et/ou nucléophiles d'une entité chimique
- Utiliser le formalisme des flèches courbes pour décrire un mécanisme en chimie organique
- Exploiter les notions de polarité pour analyser ou comparer la réactivité de différents substrats
- Prévoir ou analyser la régiosélectivité, la stéréosélectivité et la stéréospécificité éventuelles d'une transformation simple en chimie organique en utilisant un vocabulaire précis
- Tracer, commenter et utiliser un profil énergétique à l'échelle microscopique

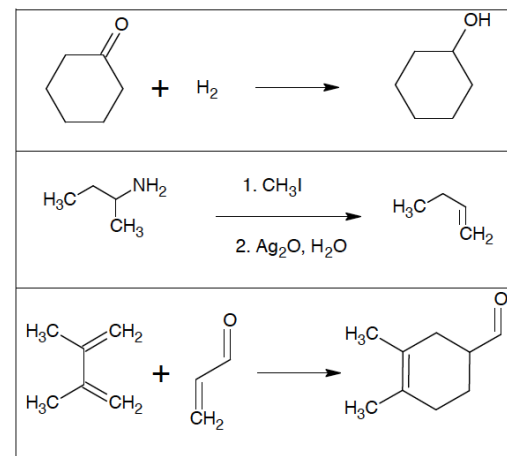
Exercice 1 : Sites électrophiles ou nucléophiles ?

Indiquer si les sites marqués d'une flèche sont électrophiles ou nucléophiles :



Exercice 2 : Classification des réactions organiques

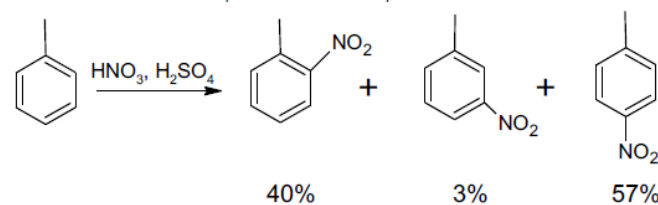
Pour chacune des réactions suivantes, préciser s'il s'agit d'une addition, d'une substitution ou d'une élimination.



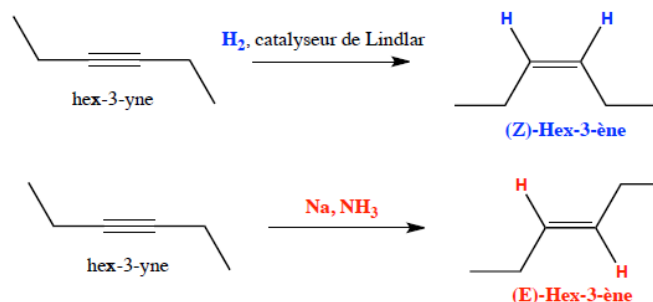
Exercice 3 : Savoir repérer la sélectivité d'une réaction

Déterminer la sélectivité des réactions suivantes :

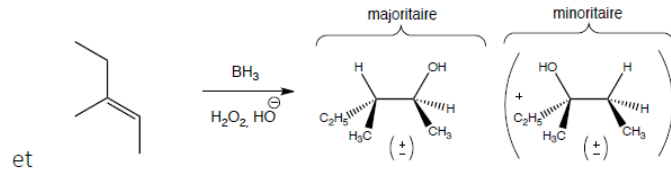
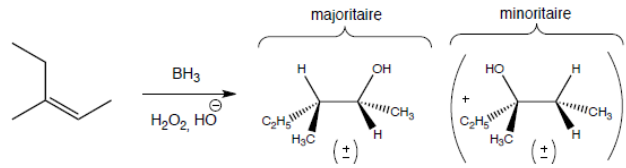
Substitution électrophile aromatique :



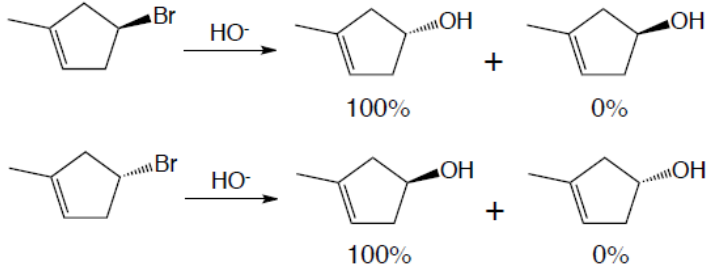
Hydrogénation d'un alcène (2 voies possibles) :



Hydroboration

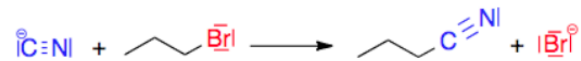


Substitution nucléophile S_N2 :

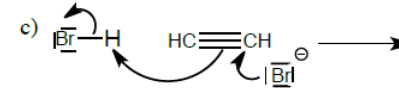
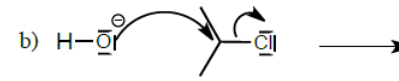
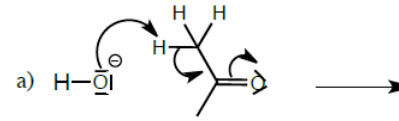


Exercice 4 : Flèches de mécanisme

1) Placer les flèches dans le mécanisme ci-dessous (en un acte élémentaire). De quel type de réaction s'agit-il ?

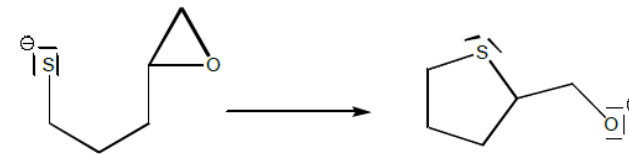
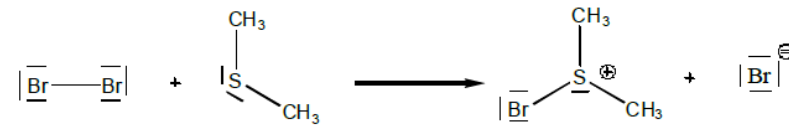
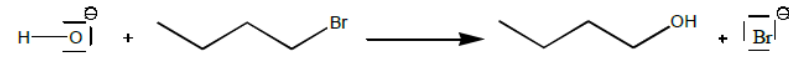


2) Ecrire la structure du produit obtenu par les flux d'électrons indiqués au moyen des flèches courbes ci-après :

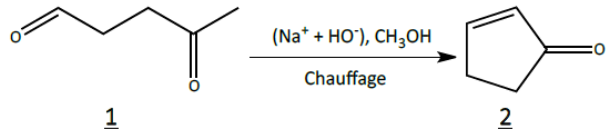


De quel type de réaction s'agit-il dans chaque cas ?

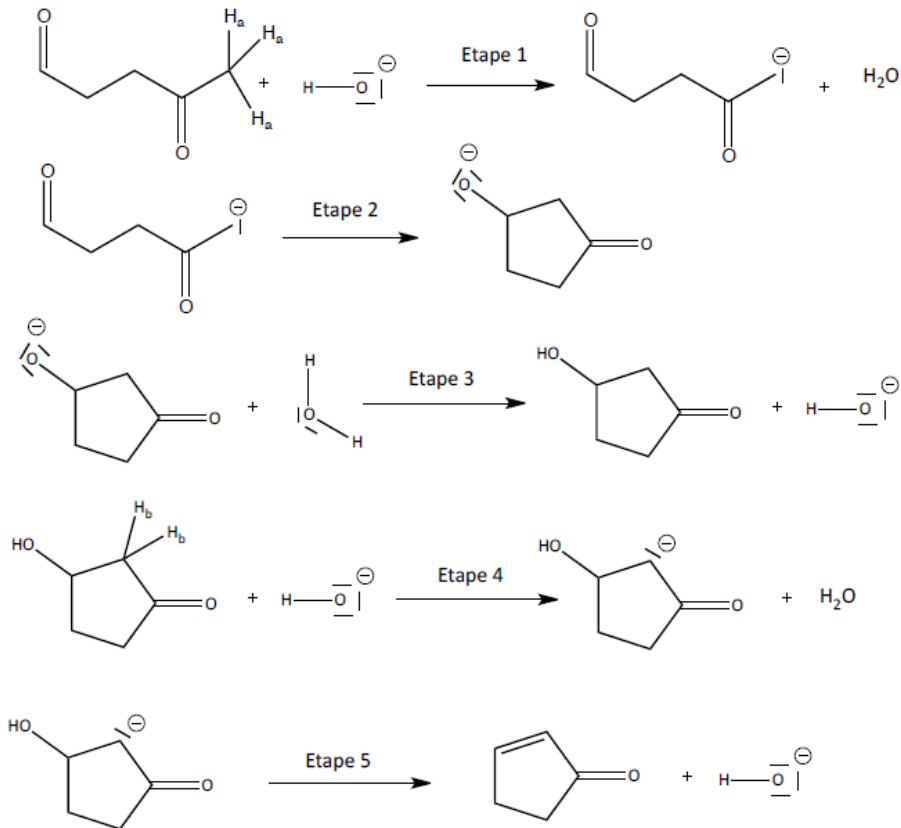
3) Compléter les mécanismes ci-dessous en mettant les flèches de déplacement d'électrons en adéquation avec la structure des produits :



4) La synthèse du jasmonate de méthyle débute par le chauffage prolongé du 4-oxopentanal **1** en milieu basique dans le méthanol (solvant) afin de former la cyclopent-2-enone **2**.



Le mécanisme réactionnel de la transformation 1 à 2 se déroule en 5 actes élémentaires représentés ci-après :



Les atomes d'hydrogènes notés Ha et Hb sont acides.

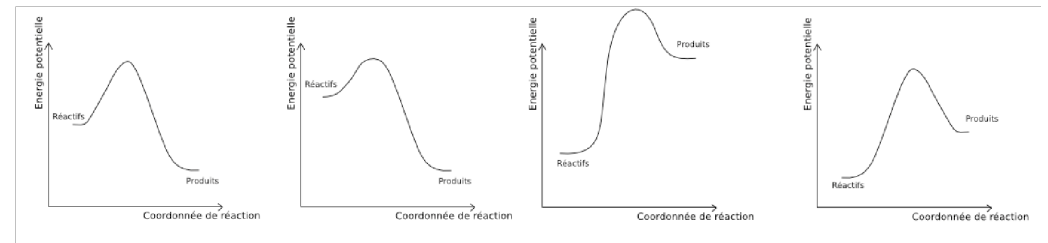
- Placer les flèches courbes traduisant les mouvements de doublets d'électrons dans chacune des étapes.
- Pour chacune des étapes 1 à 5, préciser, sans justifier, la nature de la réaction mise en jeu. Identifier le site nucléophile et électrophile dans l'étape 2.
- Quels sont les intermédiaires réactionnels ?

Exercice 5 : Stabilité comparée de différents intermédiaires réactionnels (I.R)

- L'intermédiaire réactionnel $\text{Cl}-\text{CH}^+-\text{CH}_3$ est-il stabilisé ou déstabilisé par la présence de l'atome de chlore? Justifier votre réponse.
- Justifier, dans chacun des cas suivants, l'intermédiaire réactionnel le plus stable :
 - $\text{H}_3\text{C}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2$ ou $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2^{\ominus}$
 - $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ ou $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2^{\oplus}$
 - $\text{Cl}-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{Cl})-\text{CH}_2$ ou $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2^{\oplus}$

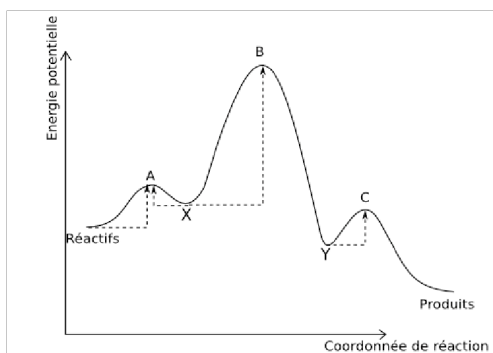
Exercice 6 : Profils réactionnels

- Parmi les quatre profils énergétiques d'actes élémentaires ci-dessous, lequel :
 - est le plus exoénergétique ?
 - est le plus endoénergétique ?
 - a l'énergie d'activation la plus grande ?
 - a l'énergie d'activation la plus faible ?
 - peut a priori être considéré comme non renversable ?



2. On considère le profil énergétique suivant. Les affirmations sont-elles vraies ou fausses ?

- Cette réaction se déroule en 3 actes élémentaires
- A est un intermédiaire réactionnel
- Y est un intermédiaire réactionnel
- C est un état de transition
- La deuxième étape est l'étape cinétiquement déterminante

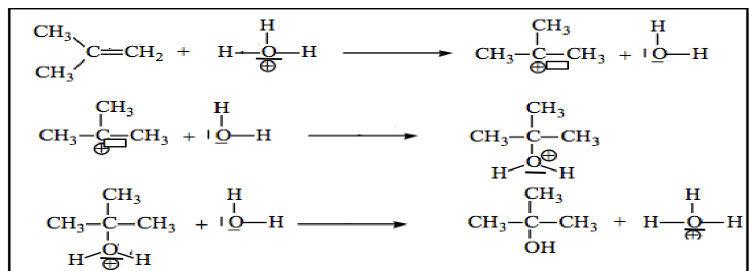


Exercice 7 : Vrai ou Faux

- 1) L'équation bilan : $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$ peut modéliser un acte élémentaire.
- 2) L'équation bilan : $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ peut modéliser un acte élémentaire.
- 3) Sur un profil énergétique, un état de transition correspond à un maximum.
- 4) Sur un profil énergétique, un intermédiaire réactionnel correspond à un maximum.
- 5) On peut isoler un état de transition.
- 6) Le mécanisme réactionnel d'une réaction catalysée peut mettre en jeu plus d'actes élémentaires que celui de la même réaction non catalysée.

Exercice 8 : Déplacement de doublets

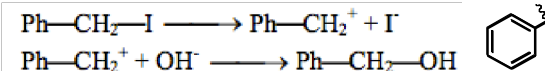
Matérialiser les déplacements de doublets, donner l'équation bilan et identifier les intermédiaires réactionnels dans le mécanisme de la réaction suivante



Exercice 9 : Exercice bilan profil réactionnel

Remarque : « Ph » est l'abréviation de

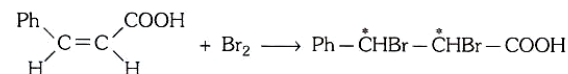
Pour la réaction d'équation : $\text{HO}^- + \text{Ph}-\text{CH}_2-\text{I} \rightarrow \text{Ph}-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{I}^-$, on a le mécanisme suivant : « phényl » qui est le groupement suivant :



- 1) Recopier le mécanisme en ajoutant les doublets non liants, lacunes, et les flèches courbes de déplacement de doublets.
- 2) Quelle est la molécularité de chaque acte élémentaire ? Quelle est la nature de l'intermédiaire réactionnel ?
- 3) Représenter le profil énergétique de la réaction, en indiquant l'énergie d'activation des deux étapes. Quelle est l'étape la plus difficile ?
- 4) Justifier dans ce cas que le carbocation n'est pas trop instable, ce qui favorise ce mécanisme.

Exercice 10 : Aspect expérimental

- L'acide cinnamique commercial est l'acide 3-phényl-2-propénoïque de configuration E.
- 5,5 g d'acide cinnamique commercial sont placés dans un ballon à fond rond de 100 cm³ et additionnés de 50 cm³ de solvant éther (éthoxyéthane). On ajoute, avec précaution et en agitant, 10 cm³ d'une solution à 20 % en volume de dibrome dans l'éther. On réalise la réaction :



- a) Quel instrument de verrerie utilise-t-on pour prélever cette solution de dibrome ? Pourquoi ? Quel montage réalise-t-on pour effectuer cette synthèse ?
- L'acide se dissout ; on obtient une solution orange foncé. On élimine l'éther à l'évaporateur rotatif.
- b) Dessiner un schéma du montage.
- c) On aurait pu également réaliser une distillation fractionnée. Faire un schéma de cet autre montage. Pourquoi la méthode choisie est-elle préférable ?
- Après refroidissement, on obtient dans le ballon un résidu solide. On ajoute 20 à 30 cm³ d'eau glacée et on filtre sur büchner.
- d) Dessiner un schéma du dispositif de filtration et dresser la liste du matériel utile pour cette opération.
- Les cristaux sont lavés avec deux fois 10 cm³ d'eau froide, puis séchés à l'étuve à 100 °C. Ils sont blancs, leur masse est 10,3 g.
- e) À quoi sert le lavage à l'eau ?
- f) Calculer le rendement de la réaction.
- Le point de fusion des cristaux obtenus est 203-204 °C.
- g) Décrire la méthode de mesure d'un point de fusion.