

Ce qu'il faut connaître :

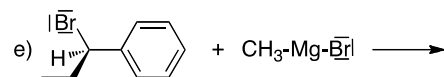
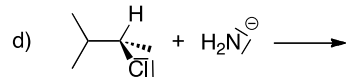
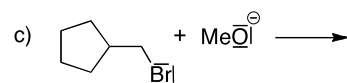
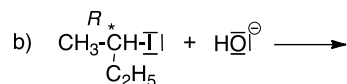
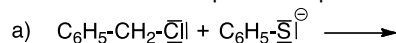
- Définitions et propriétés de l'effet inductif, de l'effet mésomère
- Définitions de nucléophile, électrophile, substitution, élimination, addition
- Définitions de chimiosélectivité, régiosélectivité, stéréosélectivité, stéréospécificité
- Bilan, conditions opératoires, sélectivité et mécanismes des réactions de S_N1 et S_N2
- Influence de différents paramètres (nucléophile, classe du substrat, nucléofuge, solvant) sur la vitesse de réaction
- Bilan, conditions opératoires, sélectivité et mécanisme de la réaction E2
- Influence de différents paramètres (base, classe du substrat, groupe partant, solvant) sur la vitesse de réaction E2

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 et de polarisabilité pour analyser ou comparer la réactivité de différents substrats
- Justifier le choix d'un mécanisme limite S_N1 ou S_N2 par des facteurs structuraux des substrats ou par des informations stéréochimiques sur le produit.
- 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 : Produits d'une S_N2

Indiquer le produit obtenu lors des réactions de substitution nucléophile S_N2 suivantes. Préciser la stéréochimie du composé de départ et d'arrivée si nécessaire.

**Exercice 2 : Choix du mécanisme limite**

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

- Discuter du mécanisme compte tenu des conditions expérimentales. Ecrire le mécanisme de la réaction et indiquer la sélectivité de la réaction.
- Représenter le profil énergétique de la réaction.
- On remplace le 2-chlorobutane par le 2-bromobutane. Quelle est la conséquence sur la vitesse de la réaction ?

2. Un composé **A**, le (*S*)-1-chloro-1-phényléthane, est traité par de la soude diluée en solution aqueuse. Les produits **B**₁ et **B**₂ constituent un mélange racémique.

- Représenter **A**, **B**₁ et **B**₂ en convention de Cram.
- Ecrire le mécanisme de la réaction mise en jeu et expliquer l'obtention du mélange racémique.
- Représenter le profil énergétique de la réaction.
- On remplace le (*S*)-1-chloro-1-phényléthane par le (*S*)-2-chlorobutane. Quelle est la conséquence sur la vitesse de la réaction ? On appuiera le raisonnement sur le profil énergétique.

Exercice 3 : Transposition

On fait réagir des ions chlorure sur le 1-bromo-2,2-diméthylpropane.

- Quel est le produit attendu pour cette réaction ?
- On recueille dans le milieu réactionnel du 2-chloro-2-méthylbutane. Interpréter la formation de ce produit à l'aide d'un mécanisme.

Exercice 4 : Utilisation du pouvoir rotatoire

On se propose d'étudier par polarimétrie la réaction du (*S*)-1-bromo-1-méthoxyéthane **A** avec l'iodure de potassium KI. Le mélange initial présente une concentration de 10⁻³ mol·L⁻¹ en **A**. L'activité optique de la solution est mesurée au cours du temps et les observations expérimentales sont les suivantes :

- au bout de 10 minutes, l'activité optique a été divisée par deux.
- au bout d'un temps infini, l'activité optique de la solution est nulle.

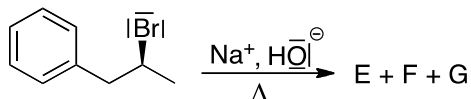
- Donner le bilan de la réaction de **A** avec KI sans préciser la stéréochimie du produit. Le composé obtenu est-il chiral ?
- Compte tenu des observations expérimentales, quel mécanisme S_N1 ou S_N2 a lieu ? Justifier.
- Déterminer la constante de vitesse *k* de cette réaction (sans oublier l'unité).
- Quelle serait l'influence d'une augmentation de la polarité du solvant sur la vitesse de cette réaction ? Justifier la réponse en utilisant un profil réactionnel.

Exercice 5 : E2

1. Représenter le (2*S*, 3*R*)-2-bromo-3-méthylpentane (composé **A**) en convention de Cram.
2. On fait réagir à chaud de l'éthanolate de sodium ($CH_3CH_2O^-$, Na^+) dans l'éthanol sur le composé **A** suivant une réaction du deuxième ordre. On obtient deux hydrocarbures isomères : **B** majoritairement et **C**.
 - a. Quel est le type de réaction mise en jeu ? Quel le mécanisme favorisé ? Justifier.
 - b. Donner les formules des produits formés sans omettre la stéréochimie.
 - c. Quel est le produit **B** ? Pourquoi le composé **B** est-il obtenu majoritairement ? Justifier.
 - d. Ecrire le mécanisme de la formation du produit **B** en faisant apparaître clairement le déroulement stéréochimique de la réaction.
 - e. Si l'on fait réagir de la même façon le composé **A'** (stéréo-isomère de configuration de **A**) de configuration (2*S*, 3*S*), quel produit majoritaire obtient-on ? Le dessiner sans oublier la stéréochimie.
 - f. En déduire un adjectif permettant de qualifier la réaction mise en jeu. Définir cet adjectif.

Exercice 6 : Sélectivité d'une élimination

Le (2*S*)-2-bromo-1-phénylpropane, chauffé en présence d'une solution de soude concentrée, conduit par une réaction du second ordre à deux stéréoisomères **E** et **F** et à un de leurs isomères de constitution **G**, de sorte que %**G** < %**F** < %**E**. On obtient des traces d'un autre composé optiquement actif.



1. Ecrire les formules de **E**, **F** et **G**.
2. Justifier que **E** est obtenu majoritairement. Enoncer la règle appropriée.
3. De quel type de mécanisme s'agit-il ? Ecrire le mécanisme de formation de **E** (dans l'espace) de manière à montrer clairement le déroulement stéréochimique.
4. Quel est ce « composé optiquement actif » dont on obtient des traces ?

Exercice 7 : Rétrosynthèses

Déterminer la structure des dérivés bromés qui donnent l'alcène suivant comme produit majoritaire d'une élimination E2 :

1. 2-méthylbut-2-ène
2. but-1-ène
3. (Z)-3-méthylpent-2-ène
4. 1-méthylcyclohexène

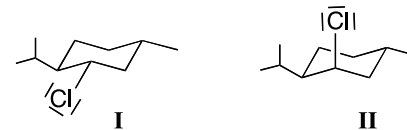
Exercice 8 : Compétition S_N-E

On fait réagir de l'éthanolate de sodium sur le stéréoisomère *R* du 2-bromo-3-méthylbutane. On isole trois composés : deux hydrocarbures isomères **A** et **B**, de formule brute C_5H_{10} et un composé chiral **C** ($C_7H_{16}O$).

1. Quelle est la molécularité des réactions ayant lieu ?
2. Donner les formules de **A**, **B** et **C**, sachant que **A** est obtenu majoritairement par rapport à **B**.
3. Donner le mécanisme d'obtention de **A** et **C**.
4. Comment augmenter la proportion de **A** et **B** par rapport à **C** ?

Exercice 9 : Elimination sur composés cycliques TYPE CONCOURS

Traité par une base forte concentrée, l'éthanolate de sodium ($CH_3CH_2O^-$, Na^+), dans l'éthanol en chauffant à 55 °C, le chlorure de menthyle **I** donne 100% d'un hydrocarbure **A** alors que le chlorure de néomenthyle **II** donne 75% d'un autre hydrocarbure **B** et 25% de **A**.



1. Représenter les composés **A** et **B** en représentation de Cram topologique (avec le cycle plan) en précisant le type de mécanisme mis en jeu sachant que c'est une représentation en perspective vue du dessus donc les substituants qui pointent vers le haut vont vers l'avant et ceux qui pointent vers le bas vont vers l'arrière.
2. Pourquoi obtient-on seulement **A** partir de **I** dans ces conditions expérimentales ? Justifier soigneusement la réponse.
3. Dans le cas de l'élimination sur le chlorure de néomenthyle **II**, justifier simplement que **B** est obtenu majoritairement devant **A**.
4. Si on remplace l'éthanolate de sodium par du tertiobutylate de potassium ($(CH_3)_3CO^-$, K^+), comment évolue le rapport des quantités de matières de **A** et **B** obtenus lors de la réaction sur **II** ?
5. La réaction **I** → **A** est 400 fois plus lente que **II** → **A** dans ces mêmes conditions expérimentales. Interpréter ce résultat.

Exercice 10 : Réactions sur quelques dérivés halogénés TYPE CONCOURS

On considère les dérivés halogénés suivants : le (*R*)-1-chloro-1-phénylbutane (composé **A**), le (*S*)-2-chloro-1-phénylbutane (composé **B**), et le (*R*)-1-bromo-1-phényléthane (composé **C**).

1. Représenter **A**, **B** et **C**. Identifier les atomes de carbone asymétriques.
2. Donner la représentation de Lewis de l'ion cyanure CN^- .

A est traité par du cyanure de potassium (K^+ , CN^-). Un mélange racémique est obtenu.

3. Ecrire le bilan de la réaction et proposer un mécanisme réactionnel en accord avec l'observation expérimentale.
 4. Quelle est l'expression de la vitesse prévue par le mécanisme ?
 5. Pourquoi ce mécanisme est-il privilégié ici ?
 6. La réaction est-elle stéréosélective ? Justifier précisément.
- B** est traité par du cyanure de potassium (K^+ , CN^-). La vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration en ion cyanure.
7. Ecrire le bilan de la réaction et proposer un mécanisme réactionnel.
 8. Quelle est l'expression de la vitesse prévue par le mécanisme ?
 9. Le milieu réactionnel en fin de réaction est-il optiquement actif ? La réaction est-elle stéréosélective ? stéréospécifique ?

C est traité par le méthanolate de sodium (Na^+ , CH_3O^-) dans le méthanol. On obtient un mélange de 58% d'un stéréoisomère de stéréodescripteur *S* et 42% d'un stéréoisomère de stéréodescripteur *R*.

10. Donner les formules topologiques des produits.
11. Déterminer les proportions des mécanismes limites S_N1 et S_N2 qui permettent d'expliquer les proportions obtenues.
12. Comment jouer sur le solvant pour augmenter la proportion de stéréoisomère *R* par rapport au stéréoisomère *S* ?