

TRAVAUX DIRIGES DE CHIMIE ORGANIQUE



TD 7 SN et E

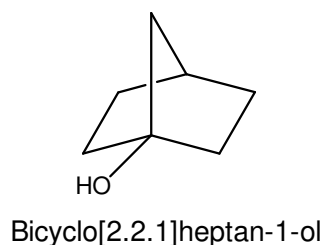
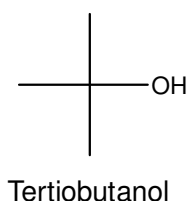
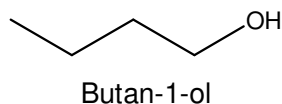
Exercice 1

Proposer une explication pour les observations suivantes :

- La vitesse de réaction **SN1** de nombreux dérivés **R-X** est ralentie par l'addition de **X⁻**.
- La vitesse de formation du tertibutylethyléther à partir du bromure de tertibutyle et de l'éthanol n'augmente pas si on ajoute de l'éthanolate de sodium.
- La vitesse de réaction du bromure de benzyle avec l'ion nitrure **N₃⁻** dans l'acétone est quadruplée si on double les concentrations en azoture et en bromure de benzyle.
- Le 2-iodooctane, optiquement actif, réagit avec des ions **I⁻** dans l'acétone en perdant son activité optique bien que la cinétique soit d'ordre 2.

Exercice 2

L'étude cinétique de la réaction de HCl sur les composés suivants :



Conduit aux résultats ci-dessous:

$$v_1 = k_1 [\text{butan-1-ol}] [\text{Cl}^-]$$

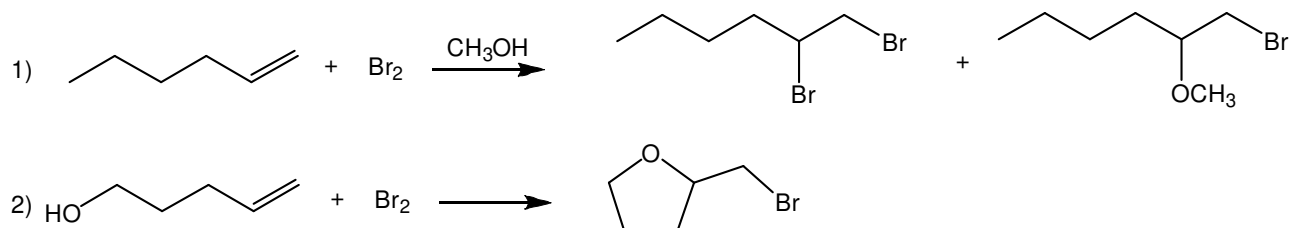
$$v_2 = k_2 [\text{tBuOH}]$$

$$v_3 = k_3 [\text{bicyclo[2.2.1] heptan-1-ol}] [\text{Cl}^-]$$

avec $k_3 \ll k_1$ ou k_2

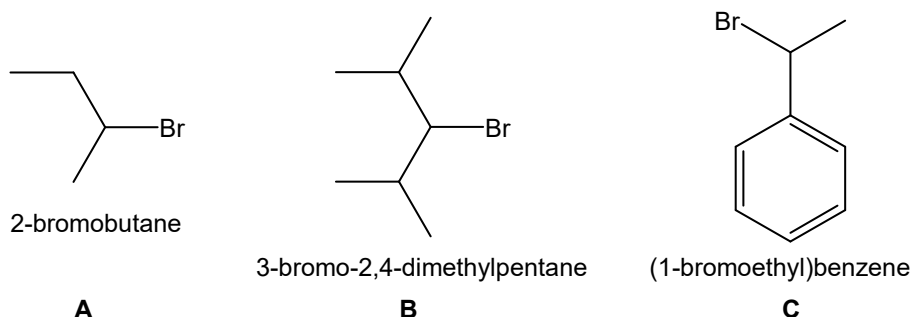
- Quel est, dans chaque cas, le mécanisme de la réaction ?
- Dans le cas particulier de la synthèse du chlorure de tertibutyle on opère directement la réaction dans un décanteur ou l'on mélange et agite l'alcool tertibutylique et un grand excès de HCl concentré (37%), quel est le rôle de cet excès puisque sa concentration n'intervient pas dans l'équation cinétique ?

Exercice 3 Expliquer les réactions suivantes :



Exercice 4

1) Le 2-bromobutane **A** et le 3-bromo-2,4-diméthylpentane **B** sont hydrolysés successivement par le mélange eau-acide formique et par le mélange eau-acétone. Alors que dans le 1^{er} cas les vitesses d'hydrolyse sont voisines, dans le second cas, **A** est hydrolysé dix fois plus vite que **B**. En déduire le mécanisme



2) Le 2-bromobutane **A** est lévogyre (c'est-à-dire que ses solutions inclinent le plan de la lumière polarisée vers la gauche avec un angle quantifiable suivant la loi de Biot). Lorsque **A** est soumis à l'hydrolyse en présence d'un mélange eau-formiate de sodium, on observe :

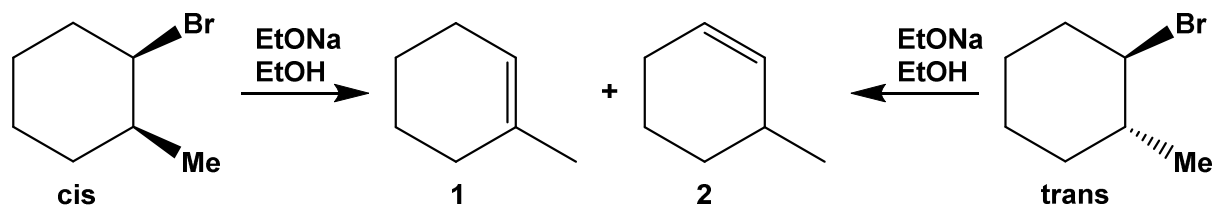
- une faible quantité de l'alcool correspondant
- un second composé de formule brute $C_5H_{10}O_2$ et dont l'analyse IR montre une bande d'absorption à 1710 cm^{-1} .

Justifier ces résultats et donner la stéréochimie des produits de substitution.

3) Le (1-bromoéthyl)benzene **C** (lévogyre) soumis à la même hydrolyse fournit un mélange de deux composés inactifs. Proposer une explication à cette disparition de l'activité optique.

Exercice 5

Les réactions d'élimination des bromo-2-méthylcyclohexane *cis* et *trans* mis en présence EtONa dans l'EtOH peuvent-ils donner le même produit principal ? ou des produits différents ? Choisir la bonne proposition :



- a) 1 est obtenu à partir des substrats *cis* et *trans*
- b) 2 est obtenu à partir des substrats *cis* et *trans*
- c) 1 provient du *cis* et 2 provient du substrat *trans*
- d) 2 provient du *cis* et 1 provient du *trans*