

Réactivité des halogénoalcanes.

Sujet 1.

Question de cours.

Énoncer, en l'expliquant, le **postulat de Hammond**. On appliquera notamment le postulat de Hammond au **mécanisme de S_N1**.

Exercice - Compétition de substitution. (★★)

CCP 2015

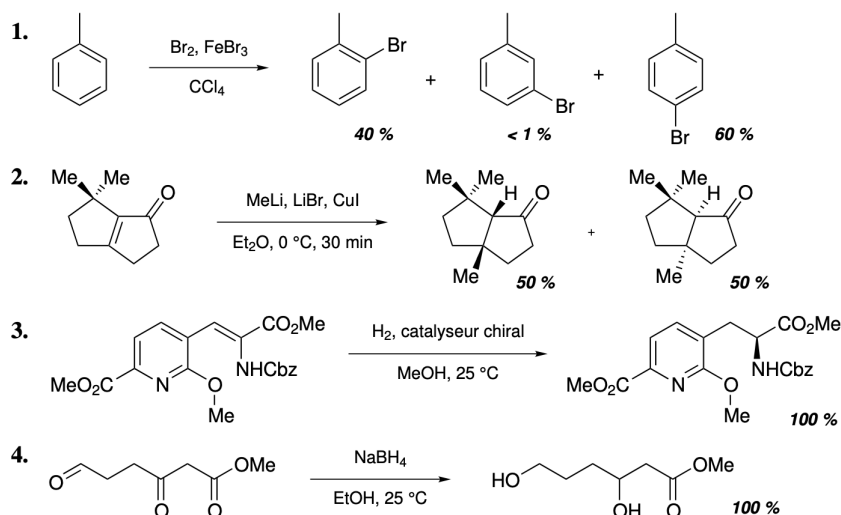
On considère la molécule *A* nommée (*S*)-4-bromocyclohexène.

- Lorsque *A* réagit avec le cyanure de potassium KCN dans le DMSO (de formule brute (CH₃)₂SO), la réaction a une loi de vitesse **d'ordre global égal à 2**. Indiquer, en justifiant, la réaction qui se produit. En donner le mécanisme et représenter le produit *B*.
- A* est opposé au **méthanolate de sodium** CH₃ONa dans l'acétone. Un produit *C* de formule brute C₇H₁₂O est isolé. Donner la structure de *C* et le mécanisme probable de sa formation.
- On obtient en réalité **deux stéréoisomères** : *C_R* de stéréodescripteur (*R*) à 70% et *C_S* de stéréodescripteur (*S*) à 30%.
 - Représenter les deux stéréoisomères et expliquer leur formation.
 - Calculer la proportion de chacun des mécanismes.

Exercices complémentaires.

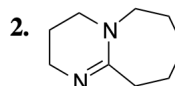
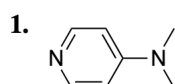
N° 1 - Sélectivité.

Pour chacune des réactions suivantes, préciser le type de sélectivité mis en évidence.



N° 2 - Meilleure base.

Pour chacune des molécules suivantes, identifier, en justifiant, le site le plus basique.



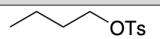
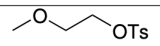
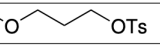
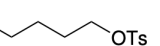

N° 3 - Synthèse de dihydrogène

Olympiades de Chimie 2007

L'assistance anchimérique désigne le phénomène consistant en la participation d'un groupe voisin d'un site réactionnel à une transformation chimique impliquant ce site. Très souvent, elle est mise en évidence par une accélération inattendue de la vitesse de la transformation étudiée et des résultats stéréochimiques imprévus.

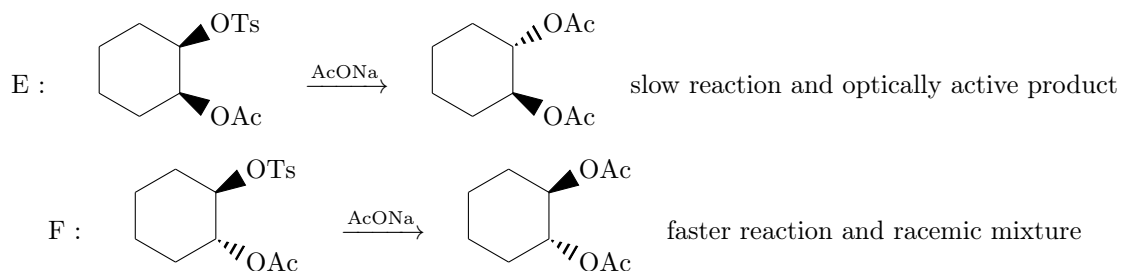
Dans la suite de cet exercice, OTs désigne le groupe tosyloxy (bon groupe partant) et Ac désigne le groupe acétate ($\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$). On précise que le pK_a du couple AcOH/AcO^- vaut 4,8.

Consider the following reaction rate data for these molecules reacting with AcO^- .

	Molecule	Relative reaction rate	Intermediate
A		1	none
B		0,28	none
C		0,67	none
D		657	

Reactions with molecules B and C are slower than the one with A because of an electron withdrawing effect. Reaction with molecule D is much faster because the chain is long enough to allow anchimeric assistance, where the molecule can circularize.

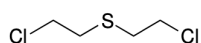
Another example of anchimeric assistance is the reason why the second of these two reactions is faster, and creates a racemic mixture.



Source : Lecture 17 of Harvard's Organic Chemistry course, delivered by Dr. Ryan Spoering on March 11, 2015.

1. Écrire le mécanisme de la réaction de l'ion AcO^- sur la molécule A. Quel type de réaction envisage-t-on ?
2. Faire de même pour la molécule D en mettant en évidence l'assistance anchimérique.
3. Expliquer la différence de vitesse des réactions impliquant les réactifs cycliques E et F. Justifier la stéréosélectivité observée.

Le « gaz moutarde » ou ypérite est l'un des premiers agents chimiques de combat, utilisé pendant la première guerre mondiale, dans les plaines de Flandre, près de la ville d'Ypres, d'où son nom. Son mode d'action repose sur la libération, très facile au contact de l'eau, du chlorure d'hydrogène HCl . Inhalé par les combattants, il agit ainsi dans les bronches et les poumons.



Source : épreuve de sélection nationale des Olympiades Internationales de Chimie, 2007.

4. Donner la structure du produit de la réaction de l'eau sur le gaz moutarde. Écrire le mécanisme de sa formation en supposant un mécanisme de $\text{S}_\text{N}2$ mettant en évidence le dégagement de HCl .
5. La réaction entre l'eau et le gaz moutarde est d'ordre 1 par rapport au gaz moutarde et d'ordre 0 par rapport à l'eau. Montrer qu'en dépit de ce résultat cinétique, le mécanisme de la réaction a peu de chances d'être une $\text{S}_\text{N}1$.
6. Proposer alors un mécanisme plausible pour la réaction, sachant qu'elle est bien plus rapide (plusieurs ordres de grandeur) que la réaction de l'eau sur le 1,5-dichloropentane. On s'inspirera avantageusement des résultats présentés ou obtenus précédemment.

Réactivité des halogénoalcanes.

Sujet 2.

Question de cours.

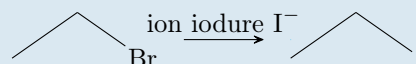
Donner le **mécanisme générique d'une S_N2**. On traitera aussi l'aspect thermodynamique de ce mécanisme ainsi que l'inversion de Walden.

Exercice - Conversion d'halogénoalcanes. (★)

On considère la réaction ci contre :

1. Donner l'équation de réaction associée.

2. Écrire son mécanisme.



Lors que le 1-bromoéthane est remplacé par le 1-bromo-2,2-diméthylpropane, la réaction suit le même mécanisme que la question précédente mais la constante de vitesse divisée par 10⁴.

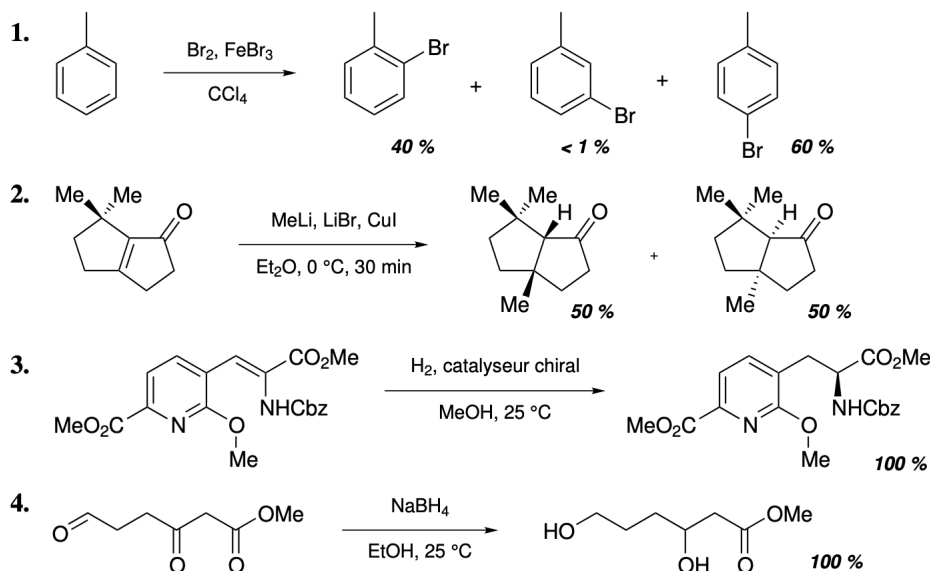
3. Préciser la structure du produit obtenu dans ce cas.

4. Justifier la forte modification de la valeur de la constante de vitesse de la réaction.

Exercices complémentaires.

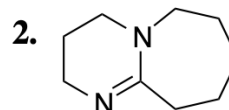
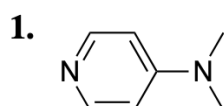
N° 1 - Sélectivité.

Pour chacune des réactions suivantes, préciser le type de sélectivité mis en évidence.



N° 2 - Meilleure base.

Pour chacune des molécules suivantes, identifier, en justifiant, le site le plus basique.



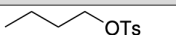
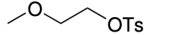
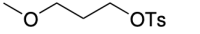
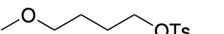

N° 3 - Synthèse de dihydrogène

Olympiades de Chimie 2007

L'assistance anchimérique désigne le phénomène consistant en la participation d'un groupe voisin d'un site réactionnel à une transformation chimique impliquant ce site. Très souvent, elle est mise en évidence par une accélération inattendue de la vitesse de la transformation étudiée et des résultats stéréochimiques imprévus.

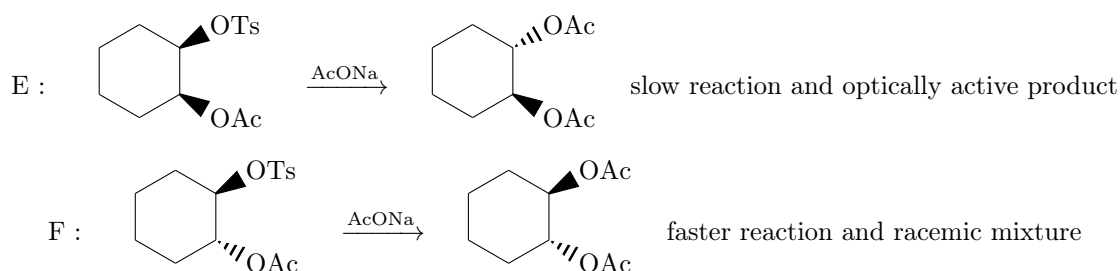
Dans la suite de cet exercice, OTs désigne le groupe tosyloxy (bon groupe partant) et Ac désigne le groupe acétate ($\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$). On précise que le pK_a du couple AcOH/AcO^- vaut 4,8.

Consider the following reaction rate data for these molecules reacting with AcO^- .

	Molecule	Relative reaction rate	Intermediate
A		1	none
B		0,28	none
C		0,67	none
D		657	

Reactions with molecules B and C are slower than the one with A because of an electron withdrawing effect. Reaction with molecule D is much faster because the chain is long enough to allow anchimeric assistance, where the molecule can circularize.

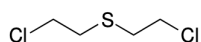
Another example of anchimeric assistance is the reason why the second of these two reactions is faster, and creates a racemic mixture.



Source : Lecture 17 of Harvard's Organic Chemistry course, delivered by Dr. Ryan Spoering on March 11, 2015.

1. Écrire le mécanisme de la réaction de l'ion AcO^- sur la molécule A. Quel type de réaction envisage-t-on ?
2. Faire de même pour la molécule D en mettant en évidence l'assistance anchimérique.
3. Expliquer la différence de vitesse des réactions impliquant les réactifs cycliques E et F. Justifier la stéréosélectivité observée.

Le « gaz moutarde » ou ypérite est l'un des premiers agents chimiques de combat, utilisé pendant la première guerre mondiale, dans les plaines de Flandre, près de la ville d'Ypres, d'où son nom. Son mode d'action repose sur la libération, très facile au contact de l'eau, du chlorure d'hydrogène HCl . Inhalé par les combattants, il agit ainsi dans les bronches et les poumons.



Source : épreuve de sélection nationale des Olympiades Internationales de Chimie, 2007.

4. Donner la structure du produit de la réaction de l'eau sur le gaz moutarde. Écrire le mécanisme de sa formation en supposant un mécanisme de $\text{S}_\text{N}2$ mettant en évidence le dégagement de HCl .
5. La réaction entre l'eau et le gaz moutarde est d'ordre 1 par rapport au gaz moutarde et d'ordre 0 par rapport à l'eau. Montrer qu'en dépit de ce résultat cinétique, le mécanisme de la réaction a peu de chances d'être une $\text{S}_\text{N}1$.
6. Proposer alors un mécanisme plausible pour la réaction, sachant qu'elle est bien plus rapide (plusieurs ordres de grandeur) que la réaction de l'eau sur le 1,5-dichloropentane. On s'inspirera avantagusement des résultats présentés ou obtenus précédemment.

Réactivité des halogénoalcanes.

Sujet 3.

Question de cours.

Définir les notions suivantes : **régiosélectivité**, **chimiosélectivité**, **stéréosélectivité** et **stéréospécificité**.

Exercice - Étude d'une substitution nucléophile. (★★)

ENSIETA

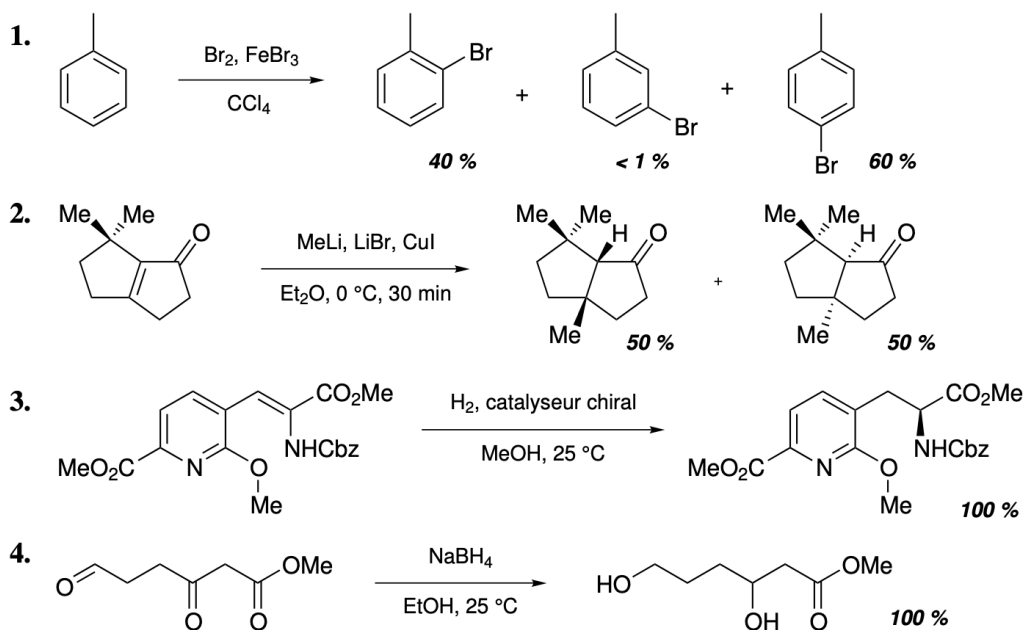
Dans certaines conditions, le (R)-1-bromo-1-phénylthane traité par le méthanolate de sodium ($\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$) en solution diluée dans le méthanol, donne un mélange de 77,5 % de stéréoisomère S et 22,5 % du même stéréoisomère R par un processus de substitution nucléophile.

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.

Exercices complémentaires.

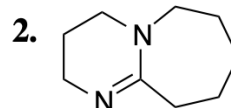
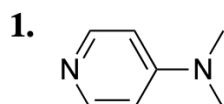
N° 1 - Sélectivité.

Pour chacune des réactions suivantes, préciser le type de sélectivité mis en évidence.



N° 2 - Meilleure base.

Pour chacune des molécules suivantes, identifier, en justifiant, le site le plus basique.



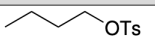
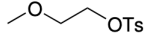
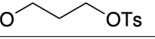
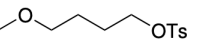

N° 3 - Synthèse de dihydrogène

Olympiades de Chimie 2007

L'assistance anchimérique désigne le phénomène consistant en la participation d'un groupe voisin d'un site réactionnel à une transformation chimique impliquant ce site. Très souvent, elle est mise en évidence par une accélération inattendue de la vitesse de la transformation étudiée et des résultats stéréochimiques imprévus.

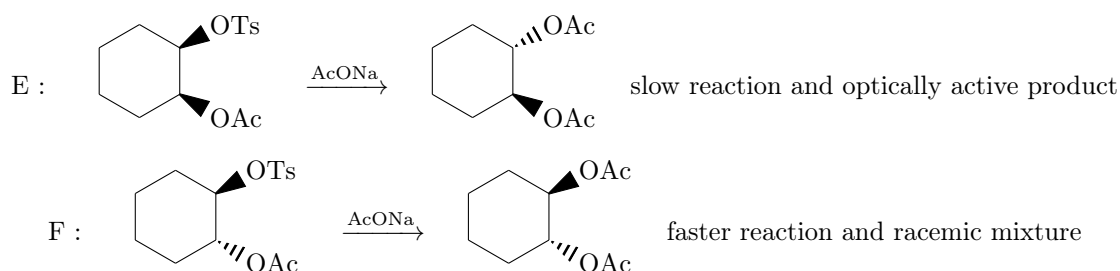
Dans la suite de cet exercice, OTs désigne le groupe tosyloxy (bon groupe partant) et Ac désigne le groupe acétate ($\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$). On précise que le pKa du couple AcOH/AcO^- vaut 4,8.

Consider the following reaction rate data for these molecules reacting with AcO^- .

	Molecule	Relative reaction rate	Intermediate
A		1	none
B		0,28	none
C		0,67	none
D		657	

Reactions with molecules B and C are slower than the one with A because of an electron withdrawing effect. Reaction with molecule D is much faster because the chain is long enough to allow anchimeric assistance, where the molecule can circularize.

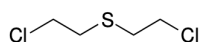
Another example of anchimeric assistance is the reason why the second of these two reactions is faster, and creates a racemic mixture.



Source : Lecture 17 of Harvard's Organic Chemistry course, delivered by Dr. Ryan Spoering on March 11, 2015.

1. Écrire le mécanisme de la réaction de l'ion AcO^- sur la molécule A. Quel type de réaction envisage-t-on ?
2. Faire de même pour la molécule D en mettant en évidence l'assistance anchimérique.
3. Expliquer la différence de vitesse des réactions impliquant les réactifs cycliques E et F. Justifier la stéréosélectivité observée.

Le « gaz moutarde » ou ypérite est l'un des premiers agents chimiques de combat, utilisé pendant la première guerre mondiale, dans les plaines de Flandre, près de la ville d'Ypres, d'où son nom. Son mode d'action repose sur la libération, très facile au contact de l'eau, du chlorure d'hydrogène HCl . Inhalé par les combattants, il agit ainsi dans les bronches et les poumons.



Source : épreuve de sélection nationale des Olympiades Internationales de Chimie, 2007.

4. Donner la structure du produit de la réaction de l'eau sur le gaz moutarde. Écrire le mécanisme de sa formation en supposant un mécanisme de $\text{S}_\text{N}2$ mettant en évidence le dégagement de HCl .
5. La réaction entre l'eau et le gaz moutarde est d'ordre 1 par rapport au gaz moutarde et d'ordre 0 par rapport à l'eau. Montrer qu'en dépit de ce résultat cinétique, le mécanisme de la réaction a peu de chances d'être une $\text{S}_\text{N}1$.
6. Proposer alors un mécanisme plausible pour la réaction, sachant qu'elle est bien plus rapide (plusieurs ordres de grandeur) que la réaction de l'eau sur le 1,5-dichloropentane. On s'inspirera avantagement des résultats présentés ou obtenus précédemment.