

Chimie Organique

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2019-02-20

Question de cours :

Bilan chimique d'une S.N. ; mécanisme SN2 : étude cinétique et stéréochimie ; facteurs influençant le mécanisme SN2 : nucléophile, substrat, nucléofuge ; le mécanisme SN1 : étude cinétique, profil réactionnel, stéréochimie ; facteurs influençant le mécanisme SN1 : substrat, nucléofuge, solvant.

Exercice 1.A : Réactivité inattendue

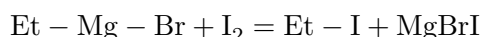
L'hydrolyse du 1-chloro-3-méthylbut-2-ène donne deux produits **A** et **A'**. **A'** est le 2-méthylbut-3-én-2-ol. Déterminer le produit **A** et interpréter la formation de **A'**.

Exercice 2.A : Dosage iodométrique d'un organomagnésien.

On verse progressivement 50 cm³ de solution étherée contenant exactement 10.9 g de bromoéthane sur 2.40 g de magnésium en copeaux placés dans un ballon dans lequel on avait déjà introduit 10 cm³ d'éther anhydre. On attend environ une heure afin de parfaire la réaction.

En vue de doser l'organomagnésien obtenu, on prélève 1.00 cm³ de la solution réactionnelle que l'on verse aussitôt dans un bécher contenant 10.0 cm³ d'une solution à 0.200 mol L⁻¹ de diiode dans le toluène. Le diiode en excès est dosé par une solution aqueuse à 0.100 mol L⁻¹ de thiosulfate de sodium. Pour parvenir à décolorer complètement la solution de diiode dans le toluène, il faut verser 10.0 cm³ de la solution de thiosulfate de sodium.

L'équation de la réaction du bromure d'éthylmagnésium sur le diiode est :



- 1 Pourquoi utilise-t-on une solution de diiode dans le toluène et non une solution aqueuse de diiode ? Pourquoi faut-il mener le dosage par la solution de thiosulfate lentement avec une forte agitation ?
- 2 Écrire l'équation de la réaction de dosage du diiode par l'ion thiosulfate. L'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ est transformé dans ces conditions en ion tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.
- 3 Calculer le rendement de la synthèse.
- 4 Préciser les conditions expérimentales et les produits obtenus par réaction entre le bromure d'éthylmagnésium et le butanal. Donner un schéma réactionnel.

Chimie Organique

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2019-02-20

Question de cours :

La réaction d'élimination sur les halogénoalcanes : bilan d'une bêta-élimination, mécanisme E2, régiosélectivité (règle de Zaïstev), stéréochimie du mécanisme E2

Exercice 1.B : Mécanisme intermédiaire entre S_{N1} et S_{N2} - Détermination des constantes de vitesse

L'hydrolyse, en milieu basique, de certains dérivés chlorés (notés ici RCl par commodité) n'obéit pas à un mécanisme simple ; deux possibilités réactionnelles peuvent coexister.

Première possibilité :



Seconde possibilité :



Soit k_1/k_{-1} , k_2 et k_3 les constantes de vitesse des réactions élémentaires (1), (2) et (3).

Une série de mesures a été réalisée avec une solution aqueuse d'éthanol à 50 % de concentration initiale a en RCl et b en hydroxyde de sodium. À 25 °C et avec $a = 0.0894 \text{ mol L}^{-1}$ et $b = 0.1024 \text{ mol L}^{-1}$, les résultats suivants ont été obtenus. x désigne la variation par rapport à la concentration initiale de la concentration en ions hydroxyde à différents instants t ; les valeurs ont été déterminées à partir de la courbe $x = f(t)$.

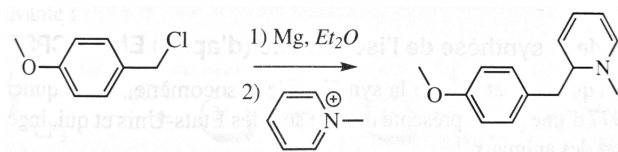
t (en h)	0.20	1.10	0.10	3.40	5.20
x (en mol L^{-1})	0.0024	0.0124	0.0224	0.0324	0.0424
$\frac{dx}{dt}$ (en $\text{mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	0.0130	0.0107	0.0087	0.0065	0.0050

- 1 Montrer, en appliquant l'hypothèse de l'approximation de l'état quasi stationnaire à l'ion R^+ , que la vitesse de la disparition de RCl peut s'exprimer en fonction de x , a et b , à l'aide des constantes k_1 et k_3 , moyennant une hypothèse que vous préciserez.
- 2 En utilisant une méthode graphique simple, déterminer numériquement k_1 et k_3 .

Exercice 2.B : Réactions originales sur des organomagnésiens

- 1 Les isocyanates sont des composés de formule $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$. Traités par un réactif de Grignard, ils conduisent après hydrolyse en milieu acide à l'amide correspondant. Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de cette transformation.

- 2 Un orthoester de formule $\text{HC}(\text{OR}')_3$ réagit avec un organomagnésien RMgX pour conduire après hydrolyse à l'aldéhyde correspondant. Sachant que les acétals $\text{R}-\text{CH}(\text{OR}')_2$ ou les cétales $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}(\text{OR}')_2$ donnent après hydrolyse en milieu acide aqueux respectivement l'aldéhyde et la cétone correspondants, expliquer la transformation observée.
- 3 Expliquer la transformation suivante :



Chimie Organique

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2019-02-20

Question de cours :

Généralités sur la structure et la réactivité chimique des organomagnésiens ; préparation des organomagnésiens : bilan des réactions selon la nature de RMgX , conditions opératoires (solvant, réactions parasites,);

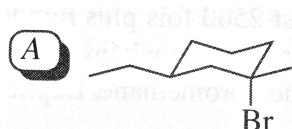
Exercice 1.C : Régiosélectivité

Les produits suivants sont chauffés en présence d'hydroxyde de potassium en solution dans l'éthanol. Quels sont les produits attendus ? Préciser leur importance relative.

- a 3-bromo-2,3-diméthylpentane ;
- b 4-chloro-5-méthylhept-1-ène ;
- c 2-bromo-3-méthyl-1-phénylbutane.

Exercice 2.C : Stéréochimie des réactions des dérivés halogénés

Soit **A**, le composé représenté ci-après.



- 1 Nommer ce composé. Préciser les descripteurs stéréochimiques du (ou des) carbone(s) asymétrique(s) (ou stéréogène(s)).
- 2 On fait réagir **A** avec l'éthanol. On obtient alors un mélange équimolaire de deux composés **B1** et **B2** de formule brute $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$.
 - a Représenter ces composés. Proposer un mécanisme de formation.
 - b Discuter du pouvoir rotatoire de ce mélange.
- 3 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 formules respectives C_9H_{16} et $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$. Discuter des réactions mises en jeu et des produits obtenus.
- 4 **E** est le produit obtenu en substituant dans la molécule **A** le groupe éthyle par le groupe *tert*-butyle. **F** est l'isomère de **E** où le brome et le *tert*-butyle sont en position *cis* (du même côté du plan moyen formé par le cyclohexane).
 - a Représenter **E** et **F**.
 - b Expliquer pourquoi **E** réagit 500 fois plus vite avec l'ion *tert*-butanolate $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}^-$ que l'isomère **F** pour une réaction de type E_2 . Écrire le mécanisme de la réaction dans le cas de l'attaque la plus rapide.