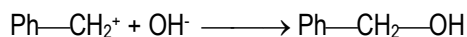
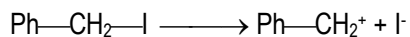


TD – CO6 : Mécanisme réactionnel : découverte

En italique, questions à compléter après le chapitre CO7

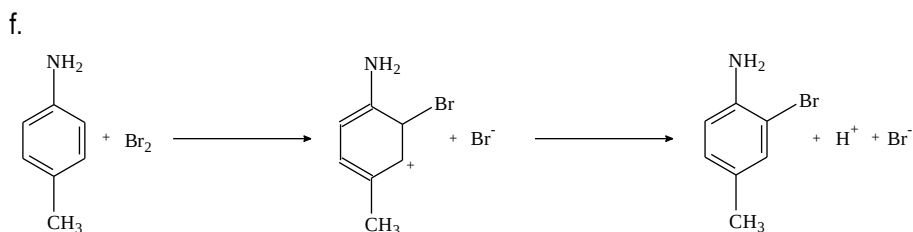
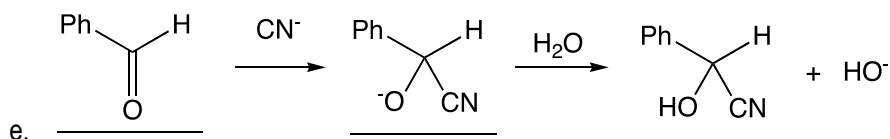
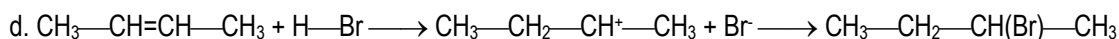
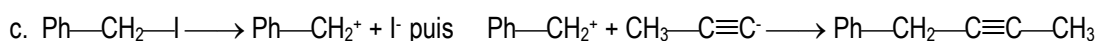
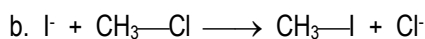
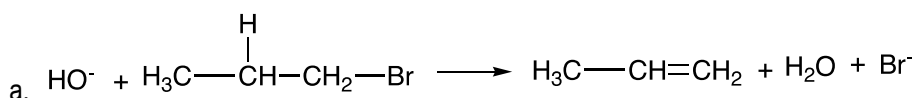
S'appropriier le formalisme d'écriture d'un mécanisme

1. Pour la réaction d'équation de réaction : $\text{OH}^- + \text{Ph}-\text{CH}_2-\text{I} \longrightarrow \text{Ph}-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{I}^-$, on peut proposer le mécanisme en deux étapes successives :



Indiquer les flèches explicitant les déplacements d'électrons dans les deux étapes de la réaction.

2. Faire apparaître les déplacements électroniques dans les étapes des réactions ci-dessous. L'espèce considérée comme réactif principal (substrat) étant soulignée, l'autre étant le réactif secondaire, indiquer le nom de chaque réaction : addition, substitution ou élimination.



3. Action du N-bromosuccinimide (NBS)

- a- Remettre dans l'ordre les étapes du mécanisme radicalaire de l'halogénéation du cyclohexène par le N-bromosuccinimide. Dessiner les flèches mettant en évidence les déplacements d'électrons de chacune des étapes du mécanisme.

1.	
2.	

3.	$\text{Cyclohexene} + \text{Br}^\bullet \longrightarrow \text{Bromocyclohexyl}^\bullet + \text{HBr}$
4.	$\text{Br}_2 + \text{Bromocyclohexyl}^\bullet \longrightarrow \text{Bromocyclohexane} + \text{Br}^\bullet$
5.	$\text{Phenyl}^\bullet + \text{NBS} \longrightarrow \text{N-Phenylsuccinimide} + \text{Br}^\bullet$

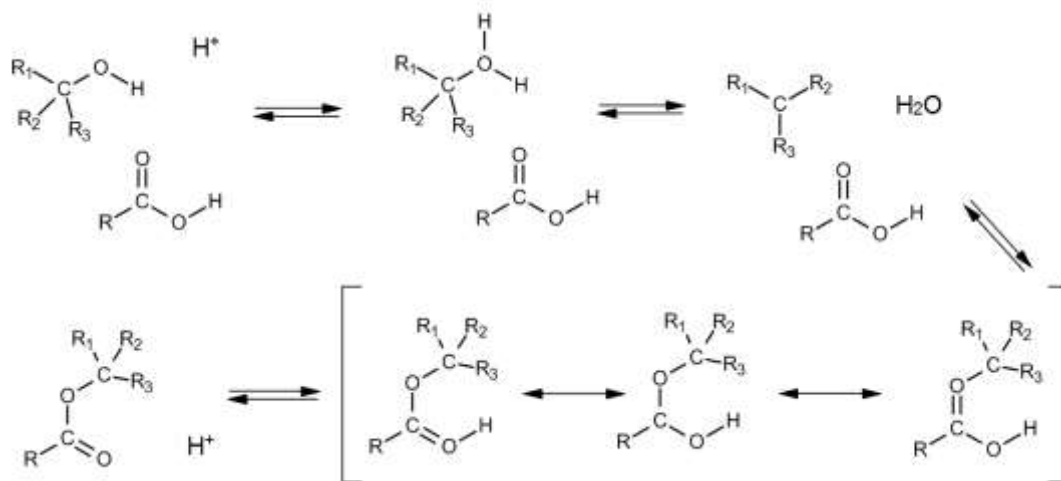
b- Ecrire l'équation de réaction.

c- Entourer les intermédiaires réactionnels intervenant dans ce mécanisme.

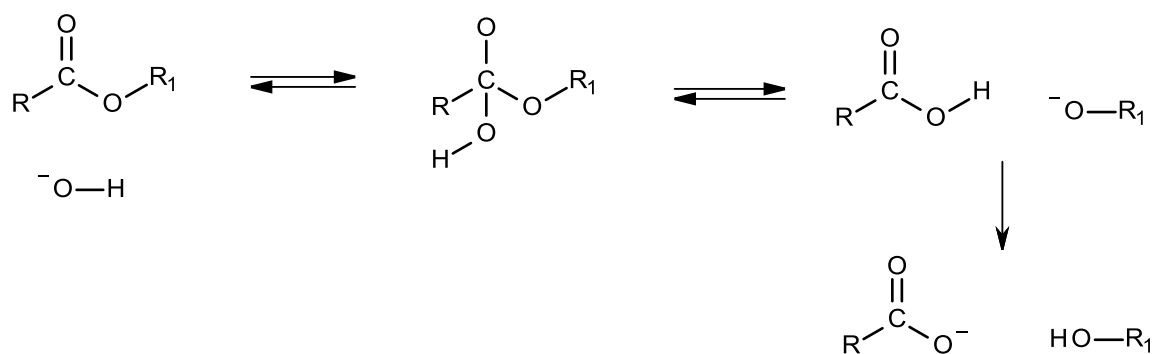
d- Quel est l'intérêt d'utiliser le NBS plutôt que Br_2 ?

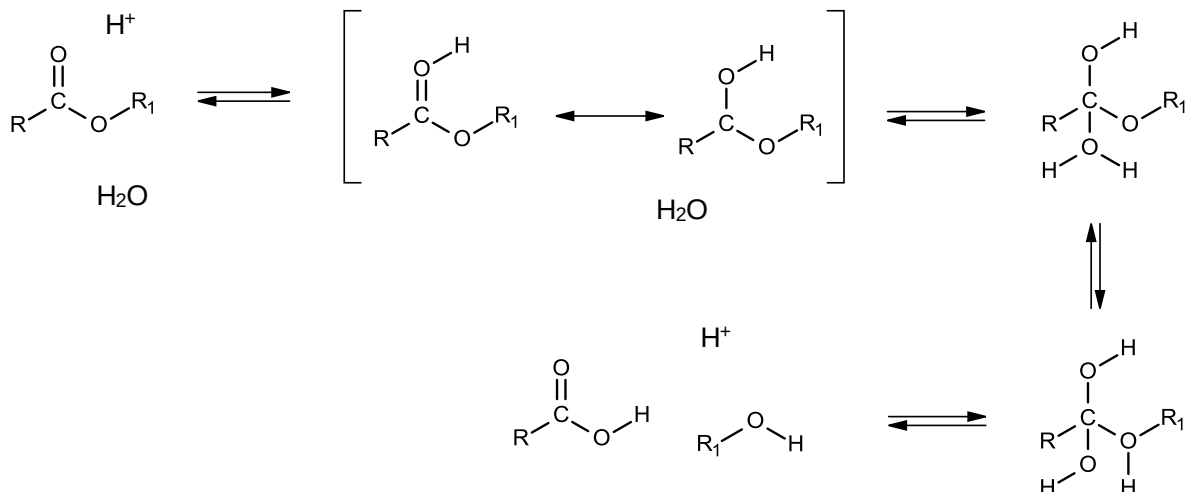
4. Compléter les mécanismes suivant en représentant les mouvements électroniques :

Estérification des alcools tertiaires :



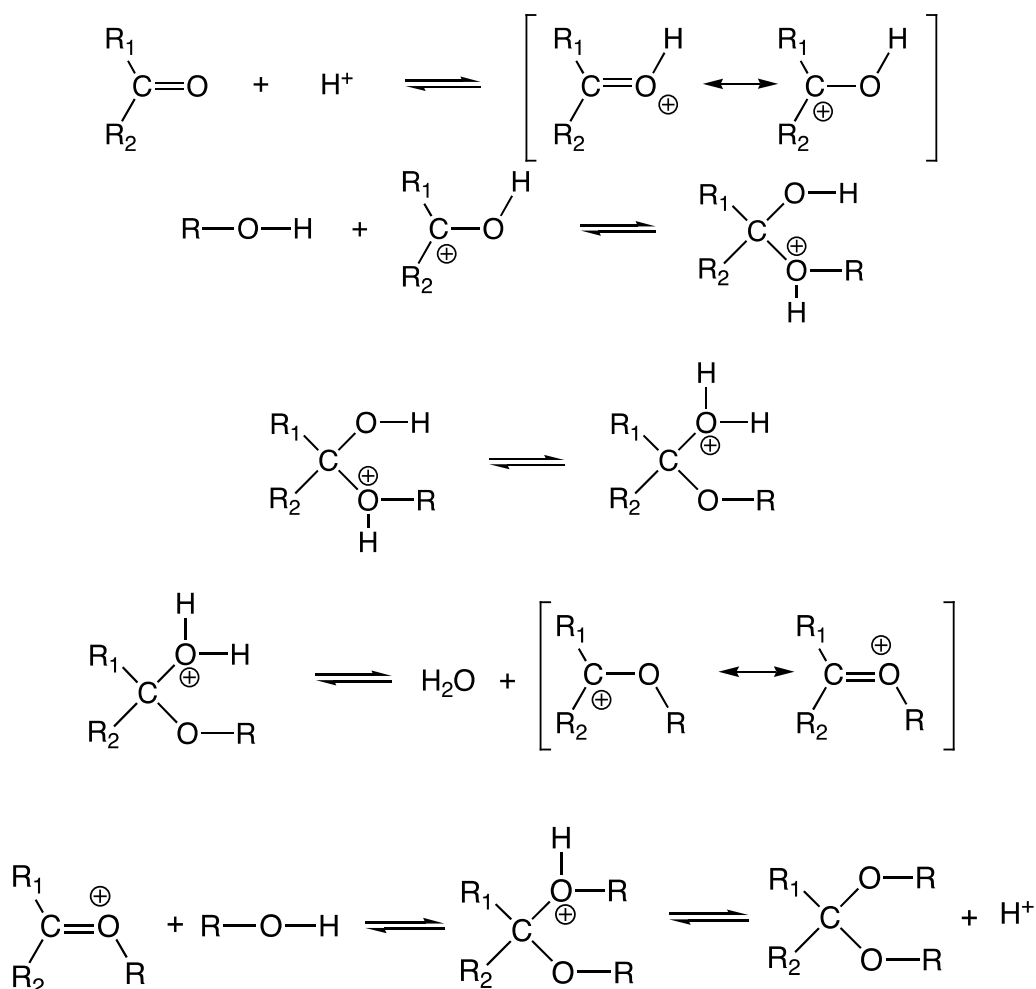
Hydrolyse basique (saponification) des esters :



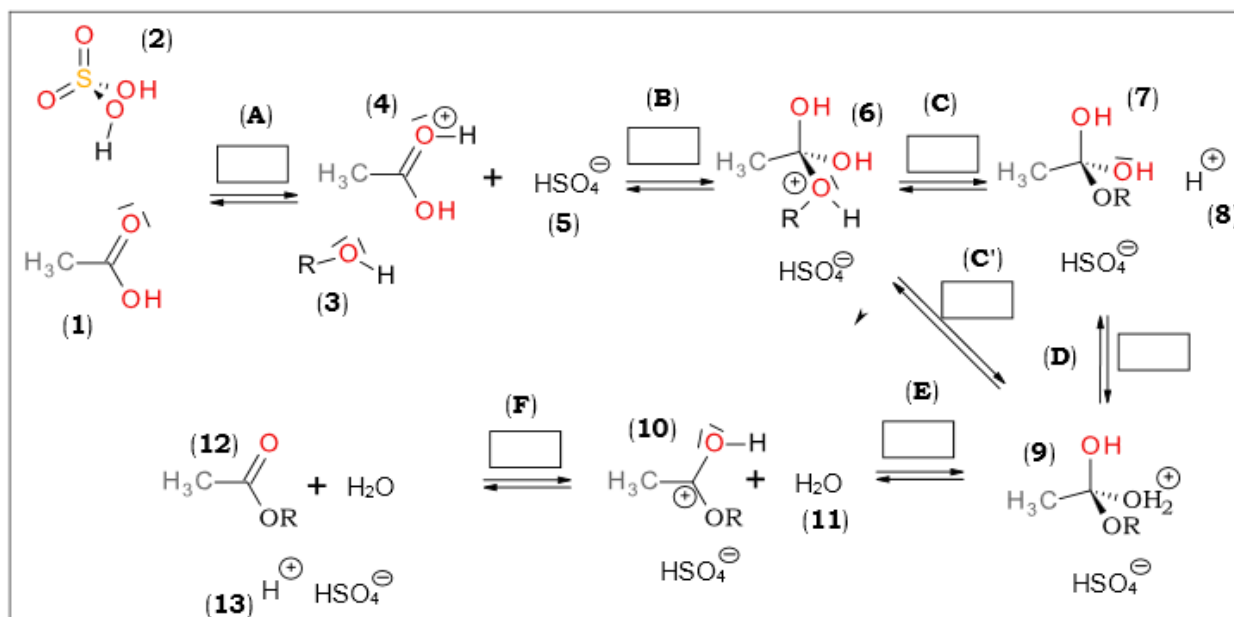


5. Mécanisme d'acétalisation

Voici le mécanisme général d'une acétalisation. Nommer chacune des étapes et faire apparaître les déplacements électroniques (Rajouter si nécessaire les doublets non liants).



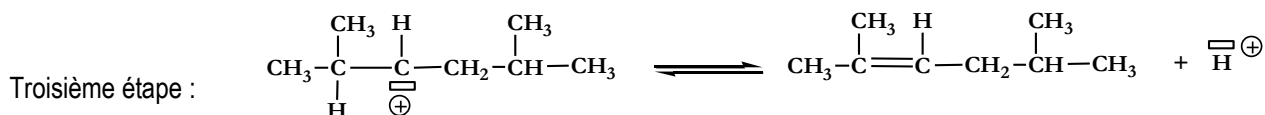
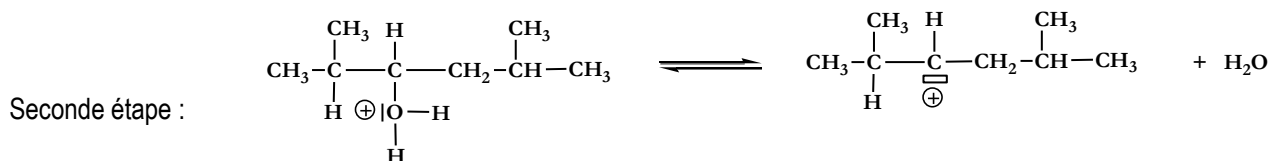
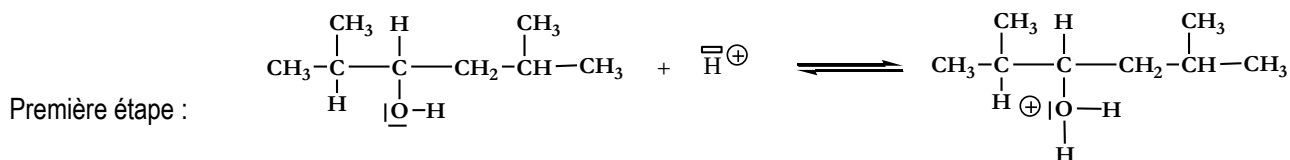
6. Mécanisme d'estérification



- 1) Compléter chaque case de (A) à (F) à l'aide des notations suivantes : A/B = réaction acido-basique, A = addition, E : élimination, P = prototropie, S = substitution
- 2) Compléter les flèches des mécanismes.
- 3) En considérant que $R = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$, nommer les espèces (1), (2), (3), (5), (12).

7. Mécanisme de déshydratation des alcools

Le mécanisme de transformation de l'alcool A en alcène B est indiqué ci-dessous :



- a) Indiquer l'équation-bilan de la réaction à l'aide de la représentation topologique.
- b) De quelle catégorie de réaction s'agit-il ?
- c) L'alcène B, dessiné, est obtenu majoritairement. Comment peut-on qualifier cette réaction ? Justifier. Dessiner les isomères de B qui peuvent être obtenus.
- d) Compléter chacune des trois étapes en faisant apparaître les flèches mettant en évidence le mouvement des électrons.

S'approprier les effets électroniques

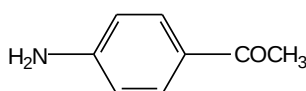
- Indiquer les polarisations des liaisons dans les composés suivants :
 $\text{CH}_3 - \text{OH}$; $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$; $\text{F} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$; $(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$; $\text{CH}_3 - \text{Li}$.
- Pour chacun des composés suivants : BF_3 (B est l'atome central), BrF_3 (Br est l'atome central) et BrF_5 (Br est l'atome central), donner :
 - le schéma de Lewis,
 - la géométrie que l'on représentera,
 - les caractéristiques du vecteur moment dipolaire du composé.

- Proposer les formules mésomères prépondérantes pour les molécules suivantes :

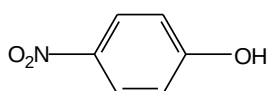
$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CHO}$ propenal

Ph – OH phénol

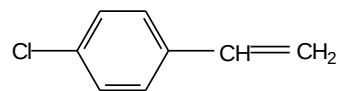
Ph – CHO benzaldéhyde



para-aminoacétophénone

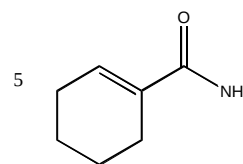
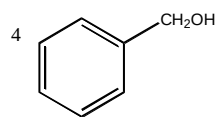
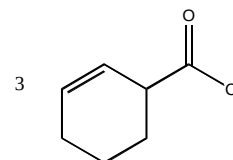
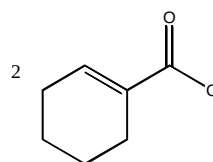
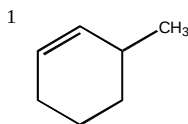


para-nitrophénol

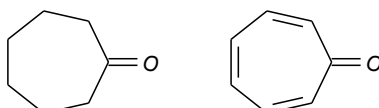


para-chlorostyrène

- Existe-t-il un effet mésomère dans les composés suivants ? Si oui, écrire les différentes formes mésomères possibles.



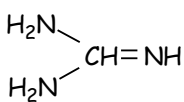
- Le moment dipolaire du nitrobenzène $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NO}_2$ vaut $\mu_N = 4,27 \text{ D}$ et est dirigé du groupe nitro vers le cycle ; le moment dipolaire du phénol $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{OH}$ vaut $\mu_P = 1,60 \text{ D}$ et est dirigé du cycle vers le groupe hydroxyle.
 Ecrire pour le phénol et pour le nitrobenzène les formes mésomères ioniques limites ; justifier les sens des moments dipolaires de ces deux composés.
- On considère les composés dont la formule brute est $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$.
 - Déterminer le nombre d'insaturations associé à cette formule brute.
 - Donner la formule semi-développée et nommer l'isomère de moment dipolaire nul. Représenter les moments dipolaires de liaisons sur la formule du composé.
- La cycloheptanone possède un moment dipolaire de $3,0 \text{ D}$ alors que celui de la troponone (cyclohept-2,4,6-trién-1-one) vaut $4,3 \text{ D}$. Proposer une explication.

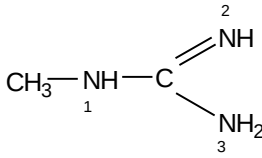


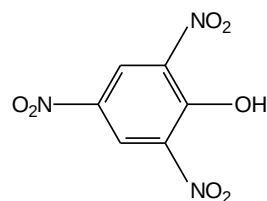
- Quand ils substituent un atome d'hydrogène du benzène, les groupes suivants ont-ils par rapport au cycle aromatique un effet +M ou -M ?
 $-\text{O}-\text{CH}_3$; $-\text{Cl}$; $-\text{NH}_2$; $-\text{NO}_2$; $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{NHCOCH}_3$; $-\text{CONHCH}_3$; $-\text{CH}_3$; $-\text{CO}_2\text{H}$; $-\text{NH}_3^+$.

Réaliser et analyser : Prédire et interpréter la réactivité et la stabilité des espèces chimiques

- Comparer les stabilités des carbocations suivants :
 - Ph_2CH^+ , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$ et CH_3CH_2^+ ,
 - Ph_3C^+ et $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+-\text{CO}-\text{CH}_3$.
- Comparer les stabilités des carboradicaux suivants : $\text{Ph}_3\text{C}^\bullet$ et $(\text{CH}_3)_3\text{C}^\bullet$
- Comparer les stabilités des carbanions suivants : $\text{Ph}-\text{CH}_2^-$, $\text{CH}_3-\text{CH}_2^-$ et $\text{CH}_3\text{CCl}_2^-$.
- Comparer les stabilités des composés suivants (les doublets non liants et les lacunes électroniques n'ont pas été représentés) :
 - $$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}-\overset{\ominus}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}-\text{CH}_3 \quad \text{et} \quad \text{H}_3\text{C}-\overset{\ominus}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$$
 - $$\text{ClCH}_2-\overset{\oplus}{\text{CH}}_2 \quad \text{et} \quad \text{H}_3\text{C}-\overset{\oplus}{\text{CH}}\text{Cl}$$
 - $$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2 \quad \text{et} \quad \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$$
 - $$\text{H}_2\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{NO}_2 \quad \text{et} \quad \text{H}_2\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{Cl}$$
 - $$\text{Ph}-\overset{\oplus}{\text{CH}}_2 \quad \text{et} \quad \text{Ph}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{CH}}_2$$
 - H_3C
- Les 3 atomes d'azote de la molécule représentée ci-contre peuvent fixer un proton. Indiquer l'atome d'azote responsable de la plus forte basicité, c'est-à-dire celui menant à la formation de l'acide le plus stable.


- Les 3 atomes d'azote de la molécule représentée ci-contre peuvent fixer un proton. Indiquer l'atome d'azote responsable de la plus forte basicité, c'est-à-dire celui menant à la formation de l'acide le plus stable.


- Classer les composés suivants par ordre d'acidité croissante, en justifiant votre classement : phénol ; 4-méthylphénol ; 4-nitrophénol ; 4-bromophénol ; cyclohexanol.
- L'acide picrique a un $\text{pK}_\text{A} = 0,8$ à 25°C . Justifier sa très forte acidité.

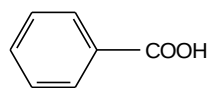


9. Pour chacun des composés suivants, interpréter l'acidité (données à 25°C).

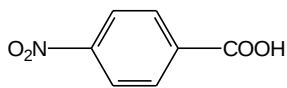
Nitrométhane $\text{CH}_3 - \text{NO}_2$ $\text{pK}_\text{A} = 10,0$; propyne $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$ $\text{pK}_\text{A} = 25,0$;

$\text{Ph} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$ $\text{pK}_\text{A} = 18,5$; cyclopenta-1,3-diène $\text{pK}_\text{A} = 13,5$

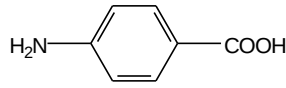
10. Justifier l'ordre d'acidité pour les composés suivants :



acide benzoïque
 $\text{pK}_\text{A} = 4,2$

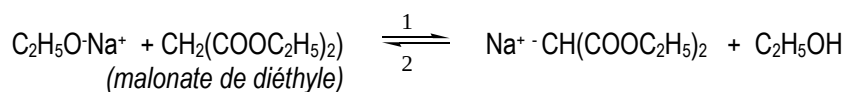


acide paranitrobenzoïque
 $\text{pK}_\text{A} = 3,4$



acide paraaminobenzoïque
 $\text{pK}_\text{A} = 4,9$

11. Montrer que la réaction suivante est très favorisée dans le sens 1.



12. Dans chaque série, classer les carbanions dans l'ordre de stabilité croissante :

Série 1	a- 	b- 	c-
Série 2	a- 	b- 	c-
Série 3	a- 	b- 	c-

13. Classer les carbocations suivants par ordre de stabilité croissante :

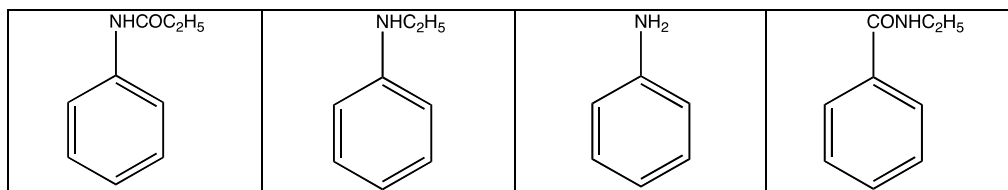
a- 	b- 	c- 	d-
--------	--------	--------	--------

14. Classer les acides I à V par ordre de stabilité croissante :

I- 	II- 	III- 	IV- 	V-
--------	---------	----------	---------	--------

15. La vitesse d'une substitution électrophile aromatique sur un dérivé du benzène $R-C_6H_5$ dépend des effets électroniques du substituant R.

Classer les benzènes substitués suivants selon l'ordre croissant de leur vitesse de réaction.



16. Classer les dérivés suivants par ordre croissant de réactivité vis-à-vis d'un nucléophile :

