TD – CO7 : Mécanisme réactionnels : première approche

S'approprier le nom des mécanismes

Exercice I

Représenter les mécanismes correspondants aux descriptions suivantes :

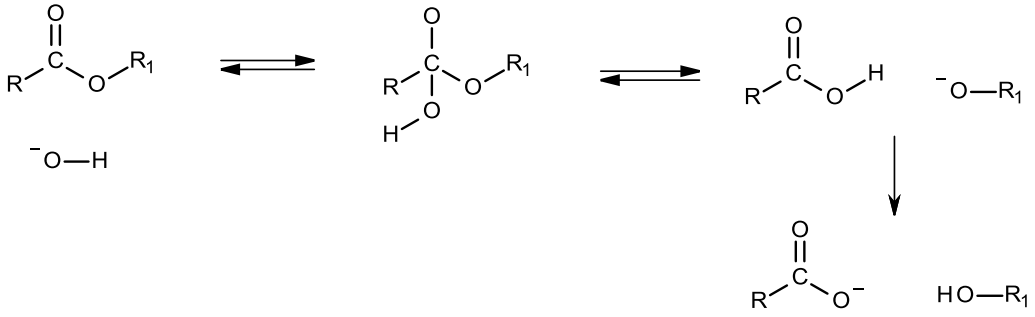
a) Le benzaldéhyde subit une addition nucléophile en présence de cyanure de potassium en milieu aqueux, puis une réaction acido-basique permet l'obtention de la cyanhydrine souhaitée.

b) Le 1-bromopropane, en milieu basique concentré, subit une élimination d'ordre 2 pour conduire à l'alcène correspondant.

c) Lors de l'estérification d'un alcool tertiaire par un acide carboxylique, en catalyse acide, la réaction commence par la protonation de l'alcool qui, par élimination, va donner un carbocation comme intermédiaire réactionnel. Une attaque nucléophile de l'acide carboxylique (par son atome d'oxygène le plus nucléophile) sur ce carbocation va conduire à un intermédiaire réactionnel chargé qui va former l'ester en régénérant ainsi le catalyseur.

Exercice II

Compléter le mécanisme suivant (saponification) et en donner le nom des différentes étapes :



Exercice III

Le chauffage en milieu acide du 3-méthylbutan-2-ol conduit à la formation d'un composé qui présente une bande d'absorption intense en infra-rouge autour de 1650 cm^{-1}.

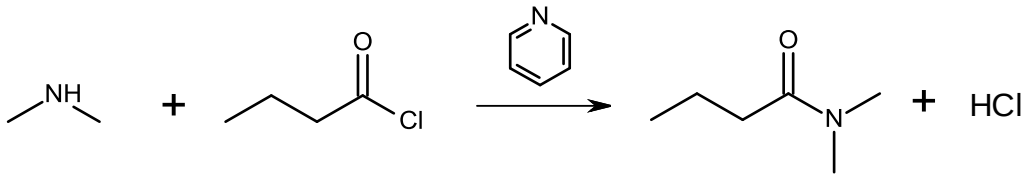
a) Donner la formule du (ou des) produit(s) attendus, en précisant, le cas échéant, lequel est majoritaire.

b) Donner le nom de la réaction ainsi que son mécanisme.

c) Décrire le mécanisme (avec des phrases).

Exercice IV

On considère la synthèse de l'amide suivant :



pKA (MeNH) = {10,5 ; 38} ; pKA (C5H5N) = {5,2}

Le mécanisme de cette réaction peut être décrit de deux manières correctes différentes, l'une étant simplifiée. A l'aide des textes ci-dessous, représenter les mécanismes correspondants (schématiser les différentes étapes) :

a) Mécanisme inexact (substitution) : substitution nucléophile de l'ion chlorure par la diméthylamine sur le chlorure de butanoyle suivie de la réaction acido-basique entre la pyridine et l'ion acylaminium.

b) Mécanisme simplifié (addition-élimination) : addition nucléophile de la diméthylamine sur le chlorure de butanoyle, puis élimination d'un ion chlorure. Enfin, il y a une réaction acido-basique entre la pyridine et l'ion acylaminium. D'après ce mécanisme, en déduire le rôle de la pyridine.

c) Autre mécanisme : addition nucléophile de la pyridine sur le chlorure de butanoyle, puis élimination d'un ion chlorure. Addition nucléophile de la diméthylamine, puis élimination de la pyridine. Enfin, réaction acido-basique entre la pyridine et lion acylaminium. D'après ce mécanisme, plus proche de la réalité, en déduire l'autre rôle de la pyridine.

Réaliser et analyser : relier la réactivité et les effets électroniques

Exercice V

a) Le bromométhoxyméthane donne plus facilement une substitution S_N1 que le bromoéthane.
b) L'addition électrophile d'acide bromhydrique se fait plus facilement sur le 2-méthylpropène que sur le pro-2-ènoate d'éthyle. Expliquer pourquoi.
c) Quel est le produit majoritaire attendu lors de l'hydratation en milieu acide du 3,3-diméthylbut-1ène ?
Expérimentalement, le produit majoritairement obtenu est le 2,3-diméthylbutan-2-ol. Expliquer sa formation en détaillant le mécanisme réactionnel.
d) Le 3-chloro-3-méthylpent-1-ène, traité par de la soude, donne deux alcools isomères différents (stéréochimie non comprise) par une réaction dont la cinétique est d'ordre 1. Interpréter ce résultat.

Exercice VI Réactivité comparée des composés halogénés primaire, secondaire et tertiaire.
On réalise deux séries d'expériences.

1. Expérience (1) : on place 10 mL d'une solution d'iodure de sodium dans l'acétone (solution à 15 %) dans deux tubes à essais. On ajoute 10 gouttes de 1-bromobutane dans le tube 1 et 10 gouttes de 2-bromobutane dans le tube 2. Dans le tube 1, du bromure de sodium précipite au bout de 3 min alors qu'il faut plus de 30 min pour le tube 2.

a) Quel est le nucléophile ? Quel est le nucléofuge ?

b) Écrire les équations des deux réactions.

c) Quelle est la nature du solvant ? De quel(s) type(s) de mécanisme s'agit-il ?

d) Détailler succinctement le mécanisme de la réaction et justifier l'observation expérimentale.

2. Expérience (2) : on place 10 mL d'une solution de nitrate d'argent dans l'éthanol dans deux tubes à essais. On ajoute 10 gouttes de 2-bromobutane dans le tube 3 et 10 gouttes de 2-méthyl-2-bromopropane dans le tube 4. Dans le tube 3, un précipité de bromure d'argent se forme au bout de 15 s alors qu'il apparaît quasi instantanément dans le tube 4.

a) Quel est le nucléophile (l'ion nitrate n'a pas de propriété nucléophile) ? Quel est le nucléofuge ?

b) Écrire les équations des deux réactions.

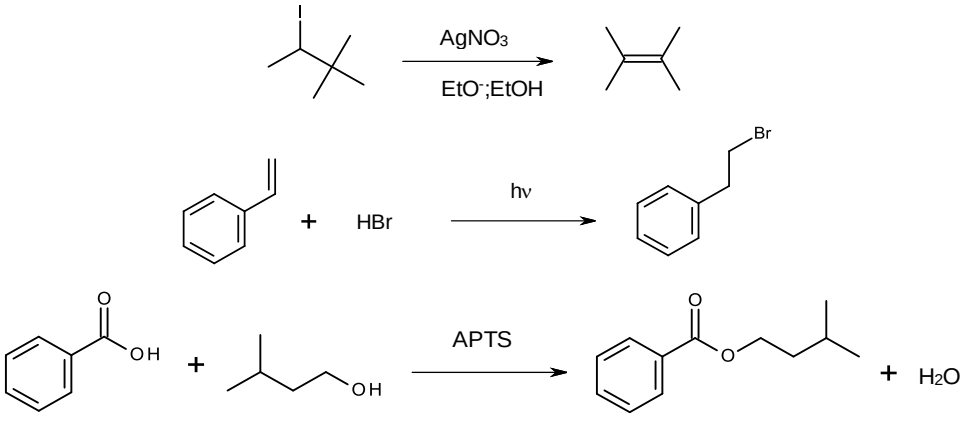
c) Quelle est la nature du solvant ? De quel(s) type(s) de mécanisme s'agit-il ?

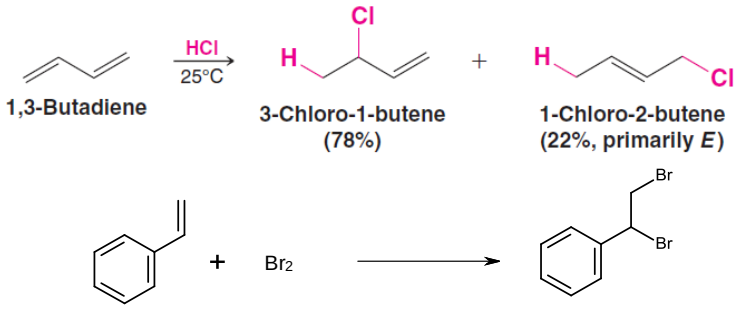
d) Détailler succinctement le mécanisme de la réaction en indiquant le rôle du nitrate d'argent et justifier l'observation expérimentale.

Réaliser et analyser : reconnaitre des réactions et formuler un mécanisme

Exercice VII

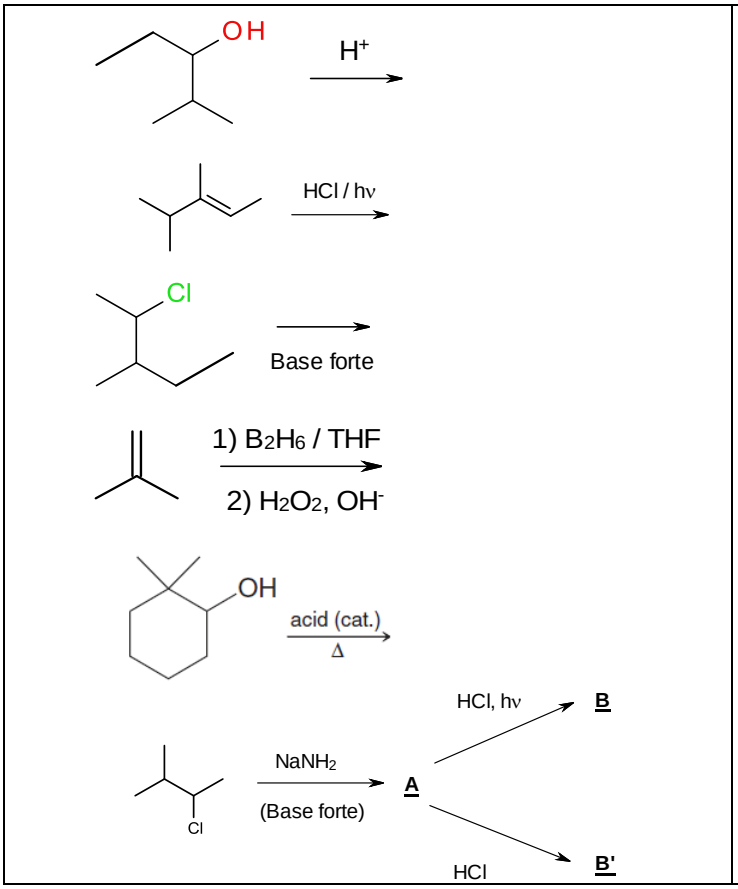
Pour les réactions dont les schémas de synthèse sont donnés ci-dessous, proposer un mécanisme réactionnel :

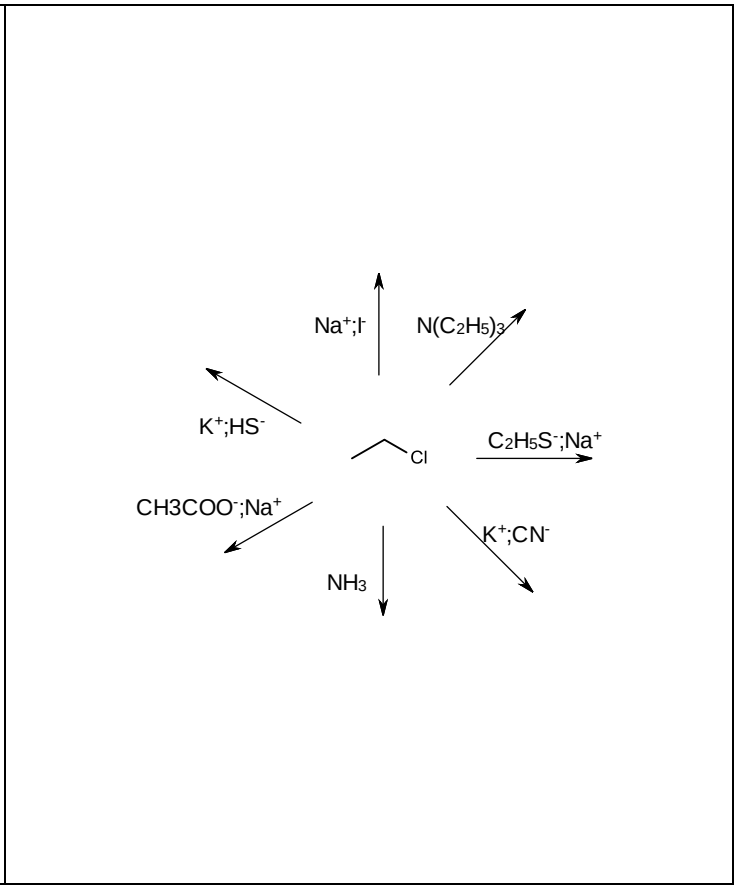




Exercice VIII

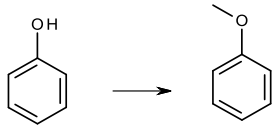
Compléter le bilan des réactions ci-dessous, en indiquant le type de réaction mis en jeu et le produit majoritaire obtenu.





Exercice IX

Proposer des conditions opératoires et/ou des réactifs permettant de réaliser les synthèses suivantes :
a) passage du 2-methylbut-1-ène au 2-méthylbutan-1-ol
b) passage du 2-methylbut-1-ène au 2-méthylbutan-2-ol
c) obtention de l'éthanoate d'éthyle, à partir de l'éthanol comme seul réactif organique
d) obtention du chlorure de tertiobutyle à partir d'un alcène

e) 

On veillera à choisir des conditions expérimentales qui maximisent la vitesse de réaction.

Exercice X

Pour chacun des protocoles suivants, établir le schéma de synthèse correspondant. Préciser le type d'aménagement et la catégorie à laquelle appartient le bilan. Donner le mécanisme correspondant à la première expérience.

Expérience 1

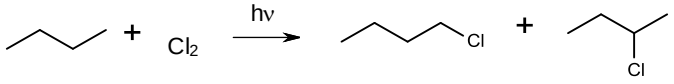
Provide a 1-litre three-necked flask with a dropping funnel carrying a calcium chloride guard-tube, a mechanical stirrer and a thermometer reaching almost to the bottom of the flask, and cool the flask in a mixture of ice and salt. Place in the flask 182 g (132 ml, 1.5 mol) of allyl bromide (1) and 250 ml of dry carbon tetrachloride (**CAUTION**, p. 399), and introduce 255 g (80 ml, 1.6 mol) of dry bromine (**CAUTION**, p. 422) into the dropping funnel. Set the stirrer in motion and when the temperature has fallen to −5 °C, drop the bromine in slowly at such a rate that the temperature does not rise above 0 °C (about 90 minutes). Allow the orange-coloured solution (the colour is due to a slight excess of bromine) to warm to room temperature with constant stirring (about 30 minutes) and then remove the solvent under reduced pressure on a rotary evaporator. Distil the residue under reduced pressure; the residual carbon tetrachloride passes over first, followed by 1,2,3-tribromopropane at 92–93 °C/10 mmHg or 100–103 °C/18 mmHg as an almost colourless liquid. The yield is 400 g (95%).

Expérience 2

Reaction in the absence of catalyst. Assemble in a fume cupboard a 500-ml three-necked flask equipped with a sealed stirrer unit, a double surface reflux condenser and a separatory funnel; fit the condenser and the funnel with calcium chloride guard-tubes. Place 179 g (109.5 ml, 1.5 mol) of redistilled thionyl chloride in the flask and 51 g (62.5 ml, 0.5 mol) of hexan-1-ol, b.p. 156–158 °C, in the separatory funnel. Add the alcohol with stirring during 2 hours; there is a slight evolution of heat, sulphur dioxide is evolved and the liquid darkens considerably. When all the alcohol has been added, reflux the mixture for 2 hours. Rearrange the apparatus for distillation, and distil slowly; the excess of thionyl chloride passes over below 80 °C, followed by a small fraction up to 120 °C; and finally the crude 1-chlorohexane at 132–134 °C. Wash the last-named successively with water, 10 per cent sodium carbonate solution, and twice with water. Dry with anhydrous calcium chloride and distil through a short fractionating column. Pure 1-chlorohexane passes over at 133–134 °C. The yield is 36 g (60%).

Exercice XI Proportions lors d'une chloration radicalaire

Calculer la vitesse relative de réaction de substitution d'un atome d'hydrogène sur un atome secondaire par rapport à un atome d'hydrogène sur un atome de carbone primaire, dans le butane, en utilisant les résultats expérimentaux suivants :



30% 70%

Exercice XII Proportions lors d'une chloration radicalaire

Les vitesses relatives de substitution d'un hydrogène d'un alcane par le dichlore sont respectivement à 25 °C : 5,0 pour un carbone tertiaire, 3,8 pour un carbone secondaire et 1,0 pour un carbone primaire. Indiquer les proportions attendues des isomères monochlorés pour les composés suivants : a. 2-méthylbutane, b. 3,4-diéthylhexane.