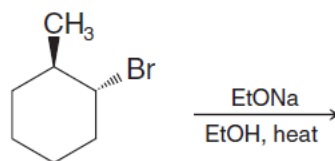
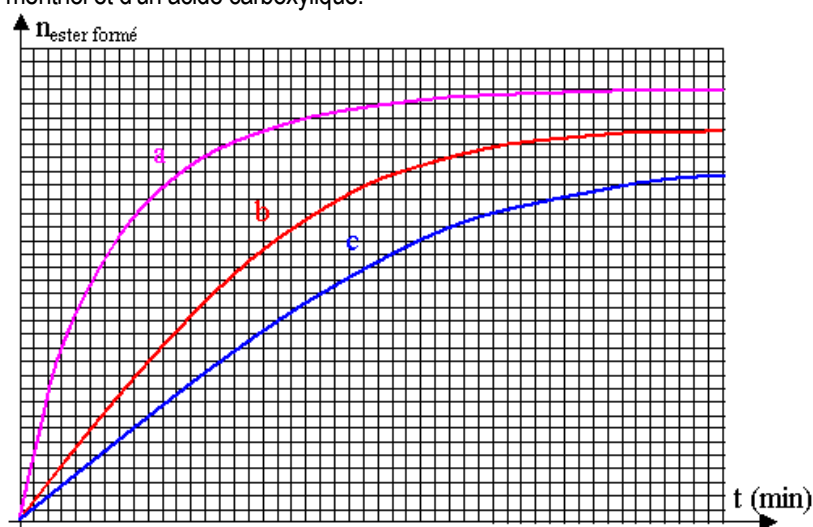
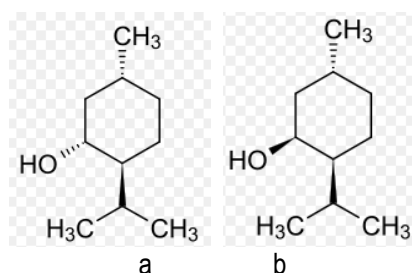
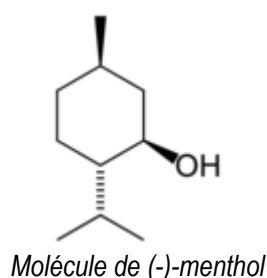


S'appropriier les facteurs

Exercice I - Estérification - (Inspiré du bac S Antilles, sept. 2005)



La menthe poivrée, calmante (maux de tête, coups de soleil) mais aussi stimulante, digestive, antispasmodique et antiseptique est bien connue pour ses bienfaits depuis des siècles. Utilisée en parfumerie, son huile essentielle contient un ester très odorant : l'éthanoate de menthyle que l'on peut synthétiser en laboratoire, à partir de menthol et d'un acide carboxylique.



On réalise 3 expériences en faisant varier les conditions expérimentales (température, quantité de matière initiale des réactifs) suivant le tableau ci-dessous. On trace les courbes $n_{\text{ester formé}} = f(t)$ et on obtient les allures données ci-dessus.

	Expérience n°1	Expérience n°2	Expérience n°3
$n(\text{menthol}) / \text{mol}$	0,10	0,10	0,10
$n(\text{acide carboxylique}) / \text{mol}$	0,10	0,10	0,20
$t / ^\circ\text{C}$	70	20	70

1. Ecrire une forme chaise stable du (-)-menthol.
2. Quelles relations y'a-t-il entre le (-)-menthol et le composé a ? et le composé b ?
3. Ecrire l'équation bilan de la réaction. Donner la représentation de Cram de l'ester formé.
4. Attribuer, en justifiant votre réponse, les courbes a, b et c aux conditions expérimentales 1, 2 et 3.
5. Interpréter ces courbes en termes de thermodynamique et de cinétique.
6. Montrer que si on considère que les deux réactions de l'équilibre d'estérification (estérification et hydrolyse) sont deux étapes élémentaires, alors : $K^\circ = k_1 / k_{-1}$.

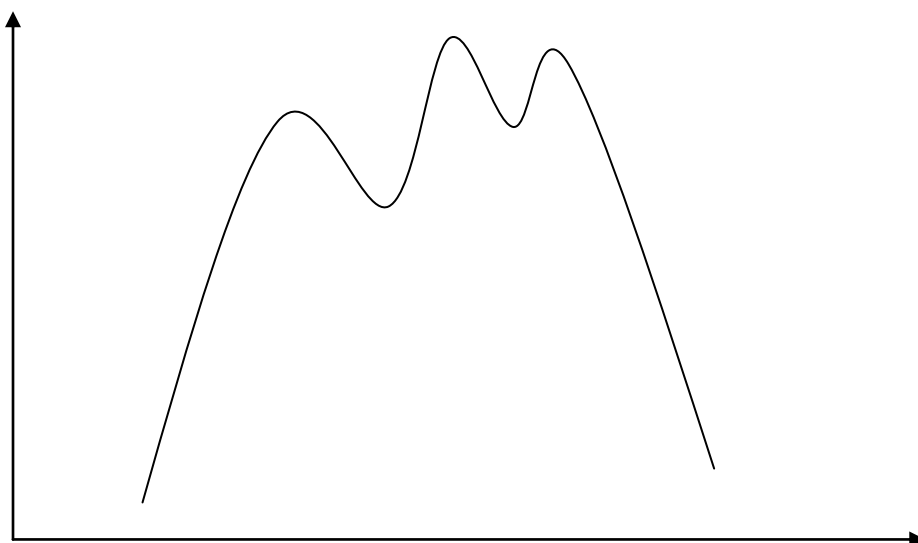
Exercice II - Energie

Quelle est la longueur minimale ou maximale de la radiation susceptible d'amorcer une réaction de chloration d'un alcane ? $D(\text{Cl-Cl}) = 243 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Nombre d'Avogadro : $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ et $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

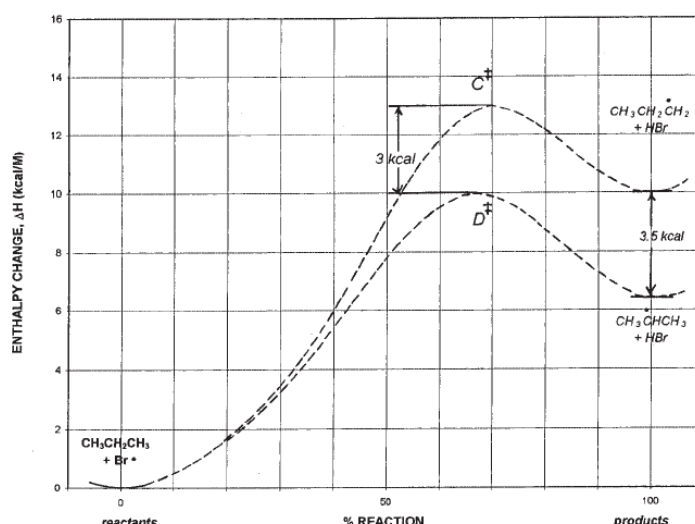
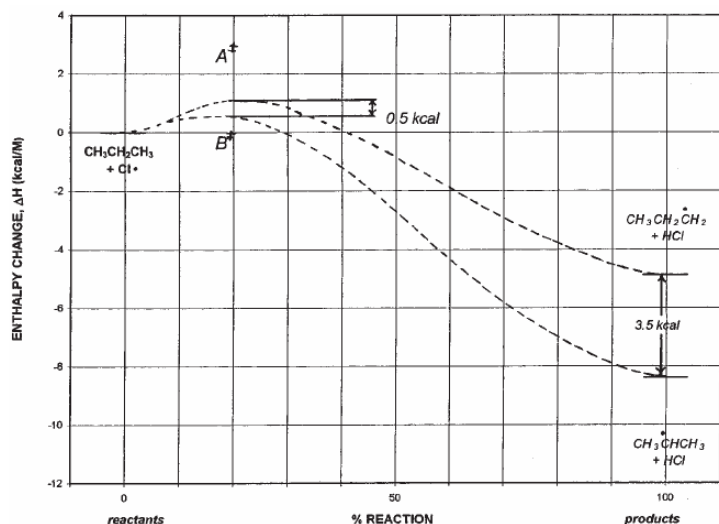
Exercice III - Diagramme $E = f(CR)$

Soit une transformation chimique présentant le diagramme énergétique suivant :



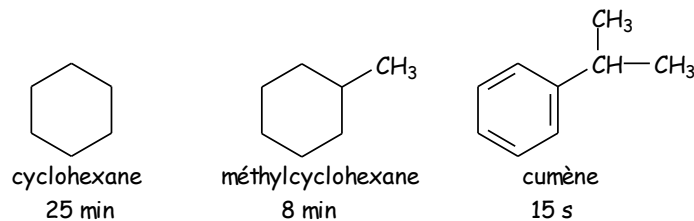
- 1) Légender les axes.
- 2) Faire apparaître l'énergie du système initial (réactifs + solvant) et l'énergie du système final (produits + solvant). La réaction semble-t-elle endothermique, athermique ou exothermique ? Justifier.
- 3) Combien d'étapes élémentaires comporte cette transformation ? Faire apparaître les différentes énergies d'activation.
 - a) Quelle étape élémentaire est la plus rapide ?
 - b) Laquelle est l'ECD ?
- 4) Combien d'états de transitions comporte cette transformation ? Les mettre en évidence sur le schéma.
- 5) Combien d'intermédiaires réactionnels apparaissent lors de cette transformation ? Les mettre en évidence sur le schéma.

Exercice IV - Interpréter ces deux profils réactionnels ($\Delta H^\circ = f(CR)$).



Exercice V - Réactivité relative

Une expérience permet d'établir la réactivité relative de trois hydrocarbures différents vis à vis du dibrome, sous irradiation avec une lampe de tungstène (d'autres conditions d'irradiations donnent des résultats différents mais avec la même progression relative des temps de réaction). La durée indiquée est le temps mis par le dibrome pour disparaître.

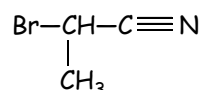


1. Rappeler le bilan et le mécanisme de cette transformation sur l'exemple du cyclohexane.
3. Quel est le composé monobromé obtenu majoritairement dans le cas méthylcyclohexane.
4. Commenter les vitesses de réaction relatives du cyclohexane et du méthylcyclohexane.
5. Donner la formule du produit de monobromation majoritaire attendu à partir du cumène. Justifier le temps de disparition du dibrome.

Réaliser et analyser : Mécanismes monomoléculaire et bimoléculaire, stéréochimie dynamique

Exercice VI - Expliquer

Si l'on traite le (S)-2-bromopropanenitrile de formule :



par l'ion acétylure $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}^-$, la loi de vitesse est du type : $v=k.[\text{R}-\text{Br}].[\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}^-]$ et la configuration du produit final de formule brute $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ est encore (S).

Exercice VII - Comparaison de vitesses de réaction

Quel halogénure d'alkyle réagit le plus vite selon un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$? Justifier la réponse.

- 1) 1-bromobutane ou 2-bromobutane
- 2) 2-bromobutane ou 2-bromo-2-méthylpropane
- 3) 1-chloropropane ou 1-bromopropane
- 4) 1-bromo-3-méthylbutane ou 1-bromo-2-méthylbutane

Exercice VII - Produit majoritaire

Donner le produit majoritaire attendu à l'issue des réactions suivantes :

1. propène + HCl en présence d'un solvant polaire
2. 1-chloropropène + HCl en présence d'un solvant polaire
3. pent-1-ène + HBr (en présence de peroxydes)
4. 2-méthylbut-2-ène + H_2O (en présence d'acide sulfurique dilué)
5. 1-méthylcyclopentène + Br_2
6. 2-méthylbut-2-ène + HBr (en présence de peroxydes)

Exercice VIII - Formation d'alcools isomères par substitution nucléophile.

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 IX - Eliminations E1 et E2.

Le (3R,4S)-4-bromo-3,4-diméthylheptane, noté A, est traité par une solution aqueuse de soude diluée. Le composé subit une réaction d'élimination et conduit à trois produits B, C et D ; le composé B étant majoritaire.

1. Représenter la formule topologique de A, en précisant la position des substituants dans l'espace à l'aide des conventions de Cram.
2. Donner les formules et les noms des composés B, C et D. Justifier la prédominance du composé B. Parmi les deux composés minoritaires C et D, lequel est obtenu en plus grande proportion ?
3. On observe expérimentalement que la réaction est d'ordre un.
 - a) Quel est le mécanisme de la réaction ? Détailler ce mécanisme pour la formation du produit B.
 - b) Le composé B majoritaire possède-t-il des stéréoisomères de configuration ? Si oui, l'un d'eux est-il obtenu majoritairement ?
4. On traite à présent le composé A par une solution aqueuse de soude concentrée, à chaud. Le composé B, toujours majoritaire, est alors obtenu sous forme d'un seul stéréoisomère de configuration.
 - a) Ecrire le mécanisme de la réaction et préciser la configuration du produit B.
 - b) A partir de quel(s) stéréoisomère(s) de configuration du 4-bromo-3,4-diméthylheptane peut-on obtenir, dans les mêmes conditions, l'autre stéréoisomère de configuration du composé B ? On représentera ce(s) stéréoisomère(s) en projection de Newman suivant l'axe C₄-C₃.

Exercice X - Compétition entre la substitution et l'élimination

Pour chacune de ces expériences, expliquer les résultats expérimentaux obtenus.

	Halogénoalcane	Conditions	Produits obtenus
a	1-bromopropane	Ethanolate de sodium, éthanol à 55°C	1-éthoxypropane (91%) + propène (9%)
b	1-bromo-2-méthylpropane	Ethanolate de sodium, éthanol à 55°C	1-éthoxy-2-méthylpropane (40%) + 2-méthylpropène (60%)
c	1-bromobutane	<i>tert</i> -butanolate de potassium, <i>tert</i> -butanol à 55°C	1- <i>tert</i> -butoxy-butane (15%) + but-1-ène (85%)
d	2-bromopropane	Ethanolate de sodium, éthanol à 55°C	2-éthoxypropane (13%) + propène (87%)
e	2-bromopropane	Méthanethiolate de sodium, éthanol	2-méthylsulfanylpropane (maj) + propène (min)
f	2-bromopropane	Ethanol	2-éthoxypropane (Maj) + propène (min)
g	2-bromo-2-méthylpropane	Ethanolate de sodium	2-éthoxy-2-méthylpropane (7%) + 2-méthylpropène (93%)
h	3-chloro-3-éthylpentane	Soude diluée, méthanol	3-méthoxy-3-méthylpentane (très min) + 3-éthylpen-2-ène (très maj)

Exercice XI - Etude d'une S_N2.

Le (*R*)-2-bromobutane dans un mélange eau/acétone (10/90), réagit avec du cyanure de sodium (Na⁺, CN⁻) et conduit à un composé unique **A** selon un mécanisme S_N2.

1. Détailler le mécanisme de la réaction en montrant l'évolution stéréochimique conduisant du (*R*)-2-bromobutane à **A**. Représenter **A** dans l'espace et le nommer.
2. Le composé **A** est-il optiquement actif ? Si oui, peut-on prévoir le signe de son pouvoir rotatoire si l'on connaît celui du (*R*)-2-bromobutane ?
3. La réaction permettant de passer du (*R*)-2-bromobutane à **A** est-elle stéréosélective ?
4. La réaction étudiée est-elle stéréospécifique ?
5. Représenter le profil énergétique de cette réaction.
6. Que se passerait-il si l'on augmentait le caractère protique du solvant (augmentation du pourcentage d'eau par rapport à l'acétone) ? Indiquer sur le profil énergétique précédent les modifications dues à ce changement et en déduire les conséquences expérimentales.

Exercice XII

Le (*S*) 1-iodo-1-phénylthane est traité par de la soude diluée en solution aqueuse et réagit selon un mécanisme S_N1.

1. Détailler le mécanisme de la réaction en montrant son évolution stéréochimique. Identifier le(s) composé(s) obtenu(s) **B_j**.
2. Le milieu réactionnel, en fin de réaction, est-il optiquement actif ? Justifier.
3. La réaction permettant de passer du (*S*)-1-iodo-1-phénylthane à **B_j** est-elle stéréosélective ?
4. La réaction permettant de passer du (*S*)-1-iodo-1-phénylthane à **B_j** est-elle stéréospécifique ?
5. Représenter le profil énergétique de cette réaction.

Exercice XIII

1. On traite le (2S,3S)-2-chloro-3-phénylbutane (composé **A**) par de la soude diluée dans un solvant aprotique polaire. On observe une réaction du second ordre. Détailler le mécanisme de la réaction et identifier le produit majoritaire **B** obtenu. Représenter **B** en perspective.
2. On traite **A** par de la soude concentrée en milieu peu polaire. On obtient, en plus de **B**, un seul autre composé **C**. Donner le mécanisme attendu et représenter **C**.

Exercice XIV

L'hydrolyse supposée totale du (1R,2R)-1-chloro-2-méthyl-1-phénylbutane conduit à un mélange de deux stéréoisomères en quantités égales.

Décrire le mécanisme de la réaction et identifier les deux stéréoisomères obtenus. Le mélange final est-il un racémique ? Est-il optiquement actif ?

Exercice XV

Le dibromostilbène **A** a pour formule $\text{Ph}-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{Ph}$ et le bromostilbène **B** a pour formule $\text{Ph}-\text{CBr}=\text{CH}-\text{Ph}$.

1. Le composé **A** représente trois stéréoisomères **A**₁, **A**₂, et **A**₃
- le composé **A**₁ ne présente pas de pouvoir rotatoire.
 - dans la molécule **A**₂ les deux atomes de carbone asymétriques ont une configuration R.
 - a) En déduire la configuration des atomes de carbone asymétriques de la molécule **A**₃.
 - b) Représenter trois stéréoisomères **A**₁, **A**₂, et **A**₃ en représentation de Newmann en conformation décalée.
2. Soumis à une réaction de déshydrohalogénéation (élimination E2 de HBr), **A**₁ donne **B**₁.
- a) Quel réactif peut-on employer pour réaliser cette réaction ?
 - b) Détailler le mécanisme de la réaction et préciser la stéréochimie de **B**₁.
 - c) Le fait de chauffer favorise-t-il cette réaction ?
3. On réalise la réaction de déshydrohalogénéation sur un mélange de **A**₂ et **A**₃. Quelle est la stéréochimie du(des) produit(s) obtenu(s) ?

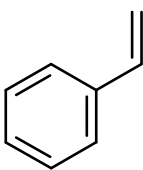
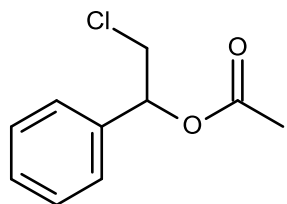
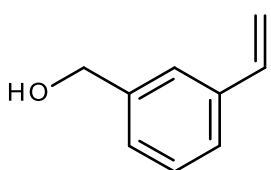
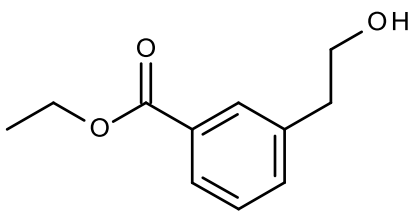
Exercice XVI

Expliquer les constatations expérimentales suivantes :

- l'addition de dibrome sur l'acide maléique (acide (Z)-butènedioïque) donne l'acide 2,3-dibromosuccinique (acide 2,3-dibromobutanedioïque) racémique
- l'addition de dibrome sur l'acide fumarique (acide (E)-butènedioïque) donne l'acide 2,3-dibromosuccinique indédoubleable.
- l'addition du dibrome au but-2-ène dans le méthanol donne, à côté du 2,3-dibromo-butane, un peu de 2-bromo-3-méthoxybutane
- l'addition du chlorure d'hydrogène sur le 3,3-diméthylbut-1-ène conduit à un mélange de deux composés : le 2-chloro-2,3-diméthylbutane majoritaire et le 2-chloro-3,3-diméthyl-butane minoritaire

Exercice XVII

Proposer des schémas de synthèse pour passer des réactifs aux produits désirés* :

1.	 et CH_3COOH	?	
2.	 et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	?	

* : tous les réactifs minéraux sont autorisés, ainsi que toutes les conditions opératoires souhaitées. Dans le cas éventuel d'une oxydation, noter [Ox], sans préciser l'oxydant utilisé.