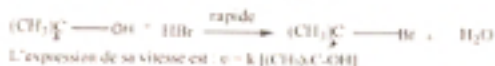


Questions aux TP

Université d'Annaba
 Faculté des sciences exactes et de science de la vie
 Département de sciences de la matière
 3^{ème} année chimie fondamentale
 Examen de chimie organique III

EXERCICE I : 4pts

On étudie la réaction suivante effectuée en milieu aqueux :



Écrire le mécanisme de cette réaction compatible avec l'expression de la vitesse en précisant les étapes lentes et rapides.

2) L'alcool précédent, avec le même réactif HBr et dans les mêmes conditions, conduit par déshydratation à un alcène. Écrire le mécanisme de cette deuxième réaction.

EXERCICE II : 7pts

La réaction des ions acétate dans l'acide acétique sur le 3-bromo-3-méthylhexane (A) a lieu selon le schéma :



On constate que l'addition d'acétate de sodium au mélange réactionnel ne modifie pas la vitesse de la réaction.

1) Donner la formule développée de A, et identifiez B ?

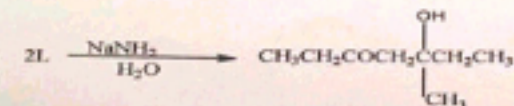
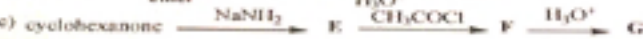
2) Quel est le type de cette réaction ? On précisera les différentes étapes du mécanisme. Quelle est l'étape cinétiquement limitante de la réaction ?

3) En partant d'un énantiomère pur du dérivé bromé, on constate que le pouvoir rotatoire du mélange réactionnel décroît puis s'annule. Expliquer ce phénomène.

4) L'addition de l'eau au mélange réactionnel accélère considérablement la vitesse de la réaction. Justifier ce fait sachant que l'eau est un solvant plus ionisant que l'acide acétique (CH_3COOH).

EXERCICE III : 7pts

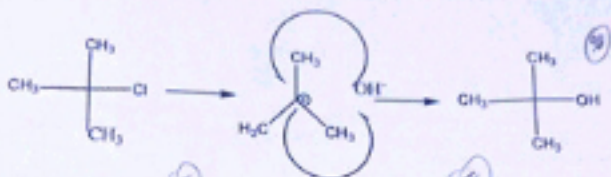
Complétez les réactions suivantes :



CORRIGE TYPE D EXAMUN 3 EME ANNEE CHIMIE FONDAMENTALE

EXERCICE N I

- 1) Il s'agit d'une réaction de substitution nucléophile. La réaction est du premier ordre donc c'est une substitution nucléophile monomoléculaire (SN1). Le mécanisme réactionnel est :

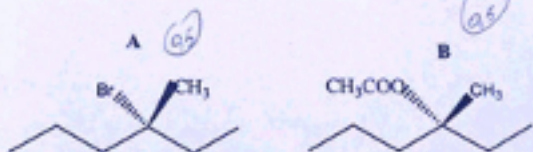


- 2) Il s'agit d'une réaction d'élimination. La réaction est du premier ordre (E1), donc le mécanisme réactionnel est :

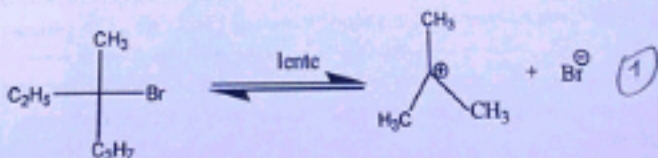


EXERCICE N II

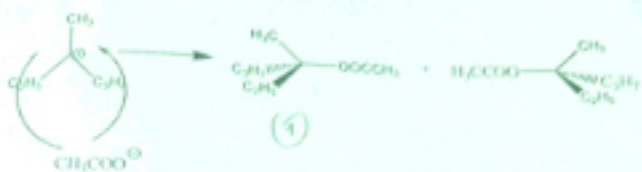
1)



- 3) Le bilan global de la réaction montre que l'on a substitué le nucléophile Br⁻ par un autre nucléophile CH₃COO⁻. On a donc affaire à une réaction de substitution nucléophile SN. La réaction ne dépend que de la concentration en dérivé bromé, puisqu'elle est indépendante de celle du nucléophile CH₃COO⁻. Cette vitesse est donc de la forme : $v = k \cdot [\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Br}]$, d'où la SN est d'ordre 1 (SN1). La première étape est la formation du carbocation par coupure hétérolytique de la liaison C-Br. Cette réaction est équilibrée :



La seconde étape est l'attaque du carbocation formé par l'entité nucléophile.



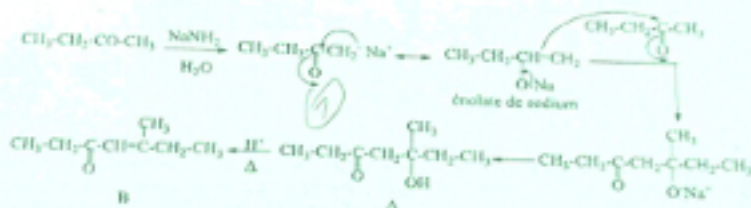
Il est important de noter que le carbocation est plan hybridé sp^2 et que le nucléophile peut attaquer de part et d'autre de ce plan avec une probabilité égale, conduisant ainsi au mélange racémique de deux énantiomères dans le cas où le composé de départ est optiquement actif.

7) En partant d'un seul énantiomère, donc devant le plan de polarisation de la liaison, la formation du carbocation empêche la disparition du pouvoir rotatoire. Celui-ci reste nul puisque le mélange d'acétate obtenu est racémique donc inactif par compensation. La vitesse de la réaction étant indépendante de la concentration du nucléophile CH_3COO^- , l'étape lente du mécanisme est donc la formation du carbocation c'est en effet la seule étape où s'interviennent pas les ions acétate.

4) Un solvant ionisant favorise la rupture hétérolytique de la liaison C-Br d'où la formation du carbocation. Il augmente donc la vitesse de la réaction. Remarque : une réaction $SN1$ n'est pas sensible à l'encombrement stérique puisque la formation du carbocation, étape cinétiquement limitante, s'accompagne d'une décompression stérique, le carbone passant d'un état d'hybridation sp^3 tétraédrique à un état sp^2 plan.

EXERCICE N III

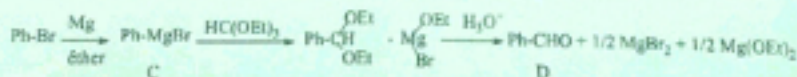
a)



La première étape est la formation de l'énolate de sodium qui présente un caractère nucléophile. L'étape suivante est une condensation de l'énolate sur une cétone : c'est une

cétolisation. La dernière étape est une déshydratation qui permet d'obtenir une cétone α,β -insaturée stable par conjugaison de la double liaison avec le groupe carbonyle.

b)



L'action de l'organomagnésien sur le triéthoxyméthane conduit à un acétal. Le traitement de ce dernier par un acide fournit le benzaldéhyde D.



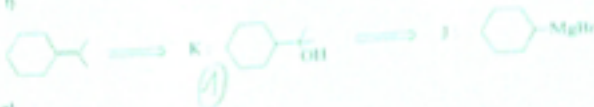
d)



e)



f)



g)

