Problème I :

Réactions de substitution et d'élimination

Le 3-bromo-3-méthylpentane (A) réagit lentement dans une solution de soude diluée en donnant, principalement, deux composés (B) et (C) de formules brutes différentes : $C_6H_{14}O$ pour (B) et C_6H_{12} pour (C).

1- Ecrire la formule développée du composé (A). Présente-t-il des stéréoisomères de configuration ?

2- Décrire, avec toutes les justifications souhaitables, le mécanisme réactionnel de formation de (B). Quel test chimique permet d'identifier la fonction organique présente dans (B).

3- Donner la formule développée du composé (C) qui se forme préférentiellement, puis représenter et identifier les deux stéréoisomères de (C). Quel serait le produit (C') formé minoritairement ? Préciser le mécanisme réactionnel de formation de ces produits.

4- Quels sont les réactifs et les équations-bilans permettant le passage de (B) à (A) ? En citer au moins deux.

5- On additionne HCl sur les deux stéréoisomères du composé (C). On obtient le composé (D).

a- Quelle est la formule développée de (D) ? Préciser le mécanisme réactionnel de sa formation.

b- Le composé (D) obtenu présente-t-il une isomérie optique ?

6- On fait réagir Br_2 sur les deux stéréoisomères du composé (C).

a- Ecrire le mécanisme de cette réaction et représenter en projection de Newman et en Cram les stéréoisomères obtenus en partant de l'isomère E de (C).

b- Quelles sont les relations de stéréoisomérie entre les différents produits ? On nommera la configuration des centres asymétriques.

c- Que dire de l'aspect stéréochimique de cette réaction ?

d- Quel est l'intérêt d'une telle réaction ?

© EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 8 pages.

7- On souhaite faire réagir l'eau sur les deux stéréoisomères du composé (C).

a- Quelles sont les conditions nécessaires à cette réaction (réactifs, catalyseurs, montage expérimentale….) ?

b- Préciser le mécanisme réactionnel, la structure des composés obtenus.

c- La solution présente-t-elle une activité optique ?

8- On constate que 6 min après le début de la réaction de (A) sur l'eau, il s'est formé 30 % de la quantité finale de (B).

a- Calculer le temps de demi-réaction correspondant à la formation de (B).

b- En déduire, en justifiant, le temps de demi-réaction correspondant à la formation (C)**.**

9- (B) réagit en présence d'amidure de sodium, $NaNH_2$ puis d'iodométhane. On obtient (E).

a- Ecrire les équations-bilans des réactions conduisant à (E).

b- Justifier l'utilisation d'amidure de sodium. Est-il possible d'utiliser d'autres réactifs ? En citer au moins deux.

c- Quel type de solvant faut-il utiliser pour cette réaction ?

d- Quel est le mécanisme de la deuxième étape ? A quelle famille de composés appartient (E) ?

e- Y-a-t-il d'autres possibilités de formation de (E) utilisant les mêmes conditions expérimentales mais pas les mêmes réactifs ? Cette dernière méthode est-elle plus intéressante que la précédente ?

10- On fait réagir (B) en milieu acide dans le méthanol dans le but d'obtenir (E).

a- Quel acide peut-on utiliser ? Justifier votre réponse.

b- Quelle(s) la(les) structure(s) des produits obtenus ? Préciser le mécanisme des réactions mises en jeu.

c- Cette dernière méthode est-elle intéressante ? Justifier votre réponse.

 © EduKlub S.A.

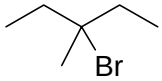
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 8 pages.

Correction :

Le 3-bromo-3-méthylpentane (A) réagit lentement dans une solution de soude diluée en donnant, principalement, deux composés (B) et (C) de formules brutes différentes : $C_6H_{14}O$ pour (B) et C_6H_{12} pour (C).

1- Le composé (A) ne présente pas de stéréoisomères de configuration car il ne possède ni centre asymétrique, ni double liaison :

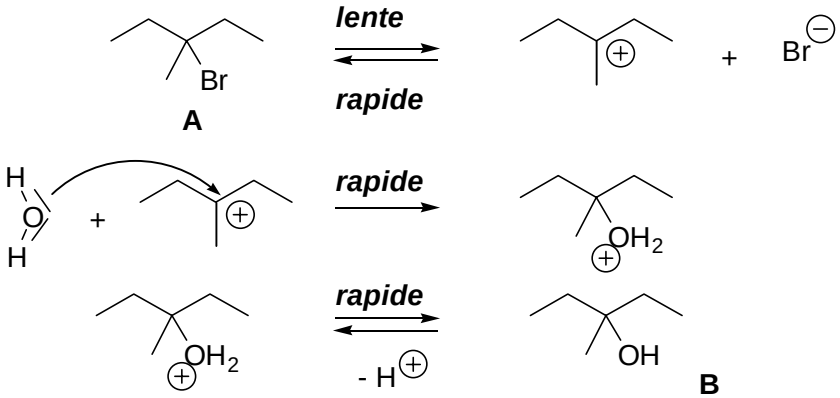


A

2- (A) est un bromure d'alkyle de classe tertiaire. Il ne peut donc donner un carbocation tertiaire, substitué par des groupes alkyles à effet inductif donner, donc assez stable. De plus, l'eau est utilisé en tant que solvant. Il s'agit d'un solvant polaire et protique. L'eau favorise donc l'apparition d'espèces ioniques (carbocation et ion bromure) qu'elle solvate et donc stabilise (interactions électrostatique charge-ion et par liaison hydrogène entre l'ion bromure et l'eau). On peut donc envisager 2 réactions possibles en compétition :

- *une réaction de substitution nucléophile unimoléculaire, SN1, avec formation d'un alcool tertiaire de formule brute $C_6H_{14}O$ pour (B) ;*
- *une réaction d'élimination unimoléculaire avec formation d'un alcène de formule brute* **C_6H_{12}** *pour (C).*

Le mécanisme de la SN1 est donc le suivant :



Formation de (B) selon un mécanisme SN1

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 8 pages.