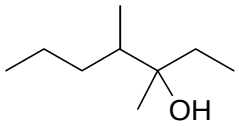
Problème I :

On étudie la réactivité d'un alcool tertiaire



A

1- Nommer le composé **A**.

2- Représenter en projection de Newman les stéréoisomères de configuration du composé **A** et indiquer la relation de stéréoisomérie entre eux. Préciser la configuration des centres asymétriques.

3- L'acide chlorhydrique est mis à réagir, en milieu aqueux, sur le composé **A** et conduit au dérivé **B**.

a- L'addition supplémentaire d'ion chlorure au mélange réactionnel est sans influence sur la vitesse de la réaction. Quelle information cette constatation apporte-t-elle sur le mécanisme de la réaction ?

b- Donner le mécanisme de cette réaction en précisant les valeurs relatives des constantes de vitesse des différentes étapes.

c- Nommer le produit de la réaction.

d- Partant d'un stéréoisomère de **A** optiquement pur, la solution peut-elle conserver une activité optique ? Justifier.

e- Ce type de réaction est-il sensible à l'encombrement stérique ? Justifier la réponse.

f- Quelle est la conséquence lorsqu'on remplace l'eau par un mélange eau-propanone ?

g- Quel autre réactif peut-on utiliser pour transformer **A** en **B** à la place de l'acide chlorhydrique ? Ecrire l'équation-bilan de cette réaction. En citer au moins deux.

4- Le composé **A**, chauffé en présence d'acide sulfurique, conduit à l'obtention d'un mélange d'isomères **C**. Ce mélange décolore une solution de dibrome.

a- Déterminer les structures des différents dérivés **C** obtenus ; indiquer, s'il y a lieu, leur configuration.

b- Préciser celui ou ceux qui sont prépondérants.

c- Donner le mécanisme de cette réaction.

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 11 pages.

d- Quel peut être le produit secondaire obtenu lors de la formation de **C** ?

5- Le composé **A** réagit avec l'hydrure de sodium NaH dans le tétrahydrofurane ou THF. On observe un dégagement gazeux, dès que celui-ci cesse, on ajoute de l'iodométhane. **D** est ainsi obtenu.

a- Ecrire les équations-bilans conduisant à la formation de **D**.

b- Quel autre réactif pourrait-on utiliser à la place de l'hydrure de sodium ?

c- Quel est le mécanisme mis en jeu lors de la formation de **D**.

d- Serait-il possible de préparer **D** à partir de méthanol et de **A**. Préciser les conditions opératoires (catalyseur) et le mécanisme conduisant à la formation de **D**. Quels seraient les autres composés obtenus ?

e- Serait-il possible de préparer **D** à partir de méthanolate de sodium et de **B**. Quels serait les produits préférentiellement obtenus ? Préciser le mécanisme des réactions mises en jeu.

6- On fait réagir **B** en présence d'un excès d'ammoniac.

a- Quel est le produit obtenu ?

b- Préciser le mécanisme de la réaction.

Pourquoi utilise-t-on un excès d'ammoniac.

 © EduKlub S.A.

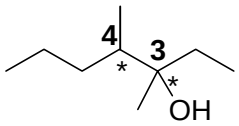
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 11 pages.

On étudie la réactivité d'un alcool tertiaire

Problème XI-1

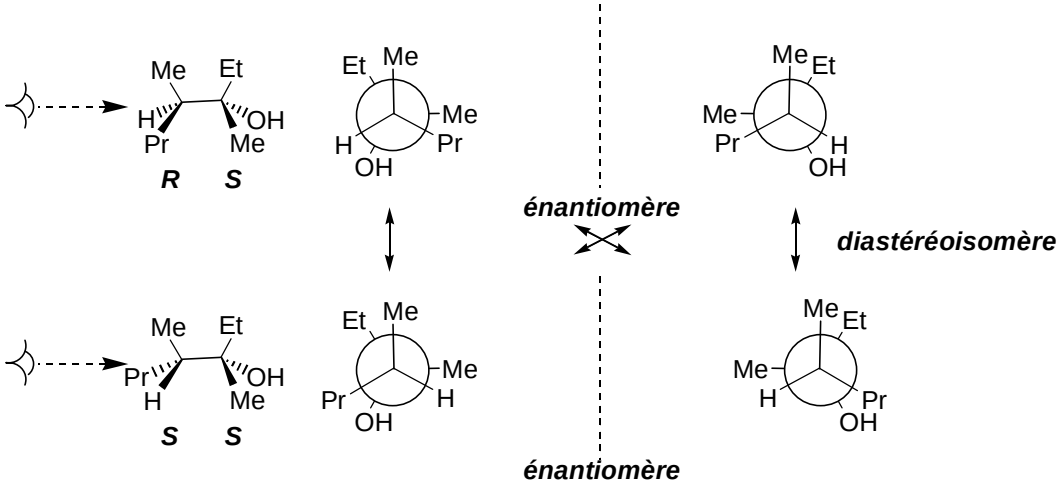
Correction :



A

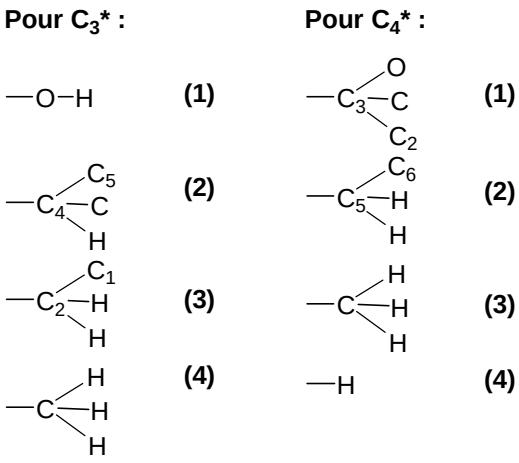
1- **A** est le 3,4-diméthylheptan-3-ol.

2- **A** possède 2 centres asymétriques, pas de plan de symétrie. Il a donc au plus 2^2 stéréoisomères de configuration (2 couples d'énantiomères et 4 couples de diastéréoisomères) :



Représentation en Newman des différents stéréoisomères de configuration de A dans une conformation décalée

La configuration des centres asymétriques est déterminée en classant les substituants des 2 centres asymétriques selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog :



Classement des substituants

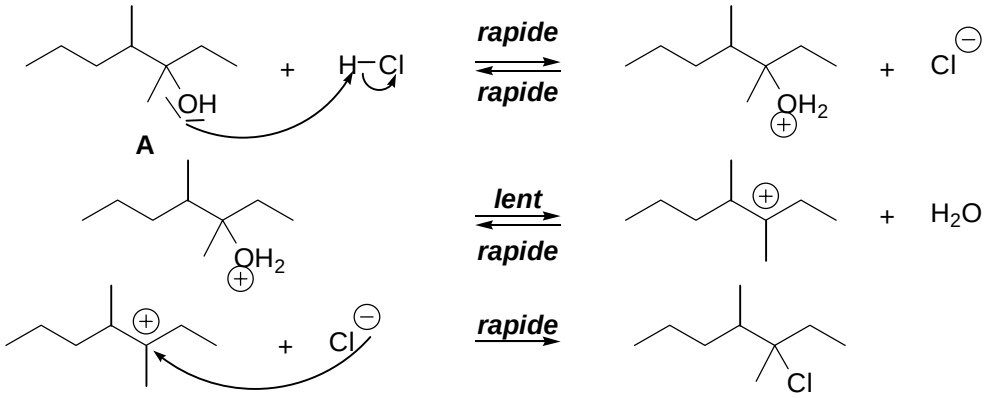
3*a*- L'addition supplémentaire d'ion chlorure au mélange réactionnel est sans influence sur la vitesse de la réaction. On en déduit donc que la vitesse de réaction est indépendante de la concentration

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 11 pages.

en nucléophile, ion chlorure Cl^-. Il s'agit donc d'une cinétique d'ordre 1, soit SN1 soit E1. A froid, la SN1 est favorisée.

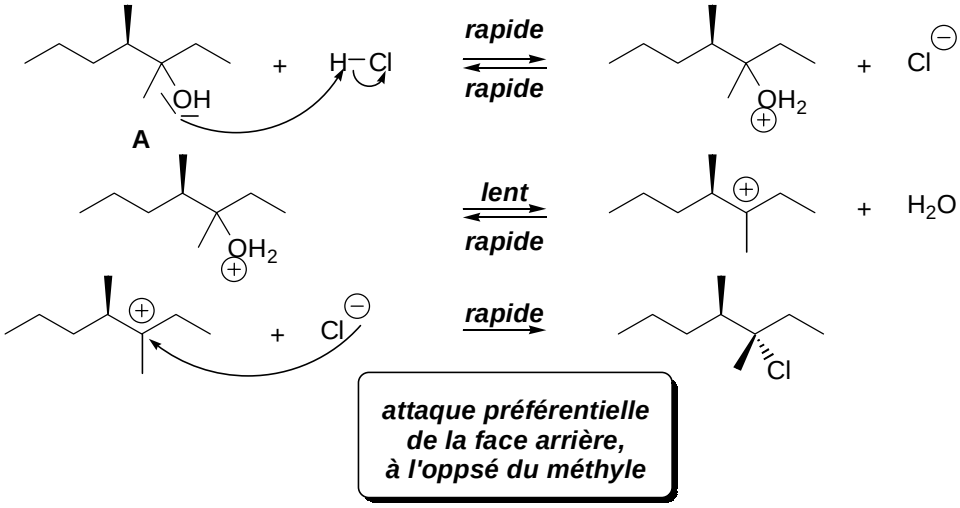
b- Il s'agit du passage d'un alcool à un chlorure d'alkyle selon un mécanisme de type SN1 faisant intervenir la formation d'un carbocation de classe tertiaire, donc particulièrement stable :



Passage d'un alcool à un chlorure d'alkyle en présence de HCl selon un mécanisme SN1

c- On obtient le 3-chloro-3,4diméthylheptane.

d- Partant d'un stéréoisomère de **A** optiquement pur, la solution ne conserve normalement pas son activité optique car l'attaque des deux faces du carbocation par l'ion chlorure est équiprobable. On forme normalement un mélange racémique (mélange équimolaire de 2 énantiomères). Dans le cas présent, la réaction est diastéréosélective car les deux faces d'attaque du carbocation ne sont pas équiprobables en raison de la présence du centre asymétrique en C4 :



Attaque préférentielle de l'une des deux faces du carbocation

La solution peut donc conserver son activité optique (résultat exceptionnel pour une SN1 !).

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 11 pages.