

Exercices Complémentaires

Chapitre 7 : Halogénoalcanes ou halogénures d'alkyles

Remarque : Les termes « soude » et « potasse » peuvent être employés respectivement à la place « d'hydroxyde de sodium » et « d'hydroxyde de potassium ».

7.1 Exercice 7.1

Le (-)-(R)-2-chlorobutane est dissous dans l'acétone puis traité par l'iodure de sodium. On obtient un seul composé chiral.

- Indiquer la structure du produit formé, le type de réaction et son mécanisme ;
- Peut-on prévoir la configuration et le signe du pouvoir rotatoire du produit formé ?

CORRECTION Exo 7.1 (page 5)

7.2 Exercice 7.2

Compléter les réactions de substitution nucléophile suivantes et nommer le groupement fonctionnel obtenu :

- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl} + \text{K}^+ \text{CN}^- \rightarrow$ **A**
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl} + \text{Na}^+ \text{I}^- \rightarrow$ **B**
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- \text{Na}^+ \rightarrow$ **C**
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl} + \text{K}^+ \text{HS}^- \rightarrow$ **D**
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl} + \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \rightarrow$ **E**
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl} + \text{CH}_3\text{COO}^- \text{Na}^+ \rightarrow$ **F**
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{S}^- \text{Na}^+ \rightarrow$ **G**
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl} + \text{NH}_3 \rightarrow$ **H**

CORRECTION Exo 7.2 (page 5)

7.3 Exercice 7.3

L'acide (2R)-2-bromopropanoïque est traité par une solution diluée d'hydroxyde de sodium. Donner la structure et la configuration du produit obtenu (le mécanisme est de type 2).

CORRECTION Exo 7.3 (page 5)

7.4 Exercice 7.4

Le (S)-(1-chloropropyl)benzène est traité :

a) par une solution aqueuse diluée d'hydroxyde de sodium. Sachant que le mécanisme se déroule en deux étapes dont la première est lente et la seconde rapide, en déduire le mécanisme et la configuration du (ou des) produit(s) obtenu(s).

b) par une solution alcoolique concentrée d'hydroxyde de potassium à chaud. Donner le mécanisme qui sera du même type que pour **a)** (c'est à dire 1 ou 2), la structure et la configuration du (ou des) produit(s) obtenu(s).

CORRECTION Exo 7.4 (page 6)

7.5 Exercice 7.5

Donner les formules de tous les alcènes obtenus par déshydrohalogénéation des composés suivants :

- a)** 1-chloropentane
- b)** 2-chloropentane
- c)** 3-chloropentane
- d)** 2-chloro-2-méthylbutane

Indiquer l'alcène majoritaire et l'isomérisation Z / E lorsqu'elle existe. Est-il possible de prévoir le type d'élimination (E1 ou E2) ?

CORRECTION Exo 7.5 (page 7)

7.6 Exercice 7.6

Exercices 7.6, 7.7, 7.8 – énoncé commun : Le (3R, 4S)-3-bromo-4-méthylhexane traité par KOH alcoolique concentrée à chaud conduit à trois composés **A**, **B** et **C** selon un processus élémentaire. **B** et **C** sont des isomères de configuration et **A** est un isomère de constitution de **B** et **C**. Choisissez parmi les propositions suivantes celles qui sont exactes :

- a)** **A** est actif sur la lumière polarisée.
- b)** le mélange (**B** + **C**) est un mélange d'isomères Z et E.
- c)** le mélange (**B** + **C**) est un mélange d'isomères R et S.
- d)** **A** a une stéréochimie Z.
- e)** **A** est le produit majoritaire.

CORRECTION Exo 7.6 (page 7)

7.7 Exercice 7.7

Exercices 7.6, 7.7, 7.8 – énoncé commun : Le (3R, 4S)-3-bromo-4-méthylhexane traité par KOH alcoolique concentrée à chaud conduit à trois composés **A**, **B** et **C** selon un processus élémentaire. **B** et **C** sont des isomères de configuration et **A** est un isomère de constitution de **B** et **C**.

Choisissez parmi les propositions suivantes celles qui sont exactes :

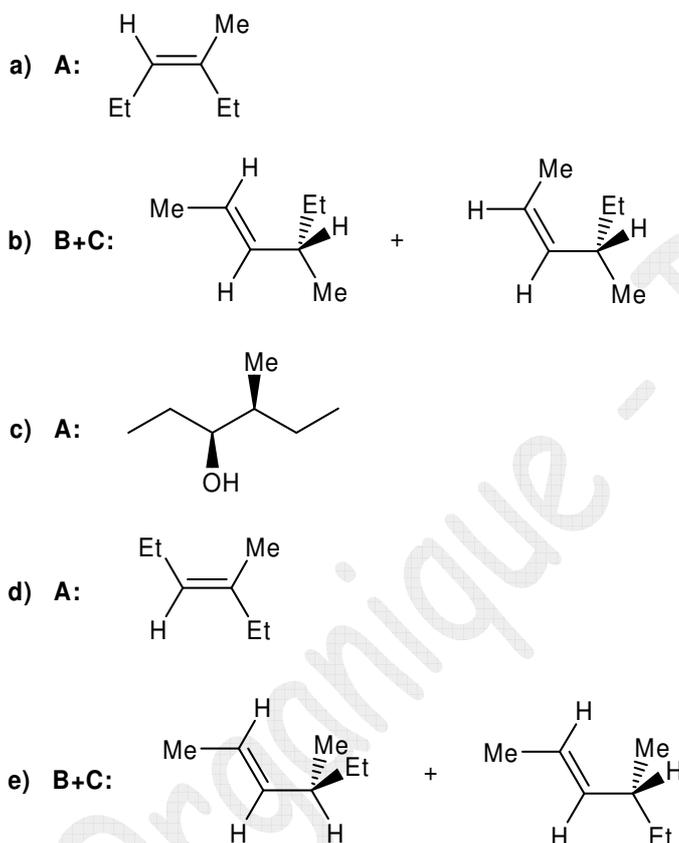
- a)** la réaction est une élimination de type E1.
- b)** la réaction est une élimination de type E2.
- c)** la réaction est régiosélective.
- d)** le processus qui conduit au produit **A** est stéréospécifique car le mécanisme réactionnel fait intervenir un carbocation.
- e)** le processus qui conduit au produit **A** est stéréospécifique car les atomes d'hydrogène et de brome qui sont éliminés, sont chacun portés par un carbone asymétrique de configuration absolue fixée.

CORRECTION Exo 7.7 (page 8)

7.8 Exercice 7.8

Exercices 7.6, 7.7, 7.8 – énoncé commun : Le (3R, 4S)-3-bromo-4-méthylhexane traité par KOH alcoolique concentrée à chaud conduit à trois composés **A**, **B** et **C** selon un processus élémentaire. **B** et **C** sont des isomères de configuration et **A** est un isomère de constitution de **B** et **C**.

Quelles sont les propositions exactes parmi les suivantes :



CORRECTION Exo 7.8 (page 8)

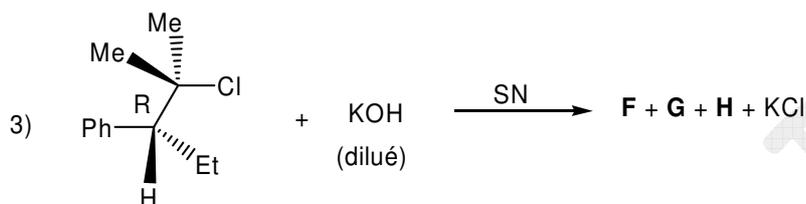
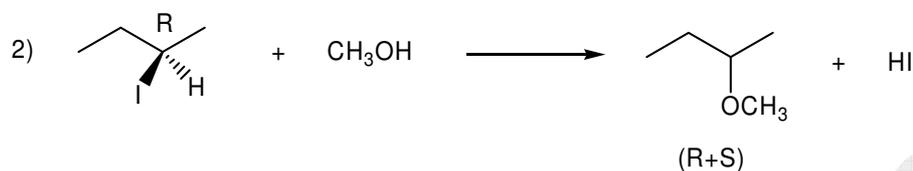
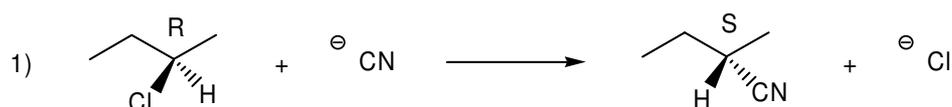
7.9 Exercice 7.9

Le 3-chloro-3,4-diméthylhexane, de configuration (3R, 4R), est traité avec une solution concentrée d'hydroxyde de potassium à chaud dans EtOH : donnez la formule plane du ou des produits obtenu(s), ainsi que leur caractère éventuel majoritaire ou minoritaire, puis leur configuration.

CORRECTION Exo 7.9 (page 9)

7.10 Exercice 7.10

Les cinq propositions A à E ci-dessous concernent les trois réactions suivantes :



Note : le pouvoir rotatoire mesuré sur le mélange (**F + G**) est nul

Quelles sont les propositions exactes ?

A) La réaction **1** est une SN2.

B) La réaction **2** est une SN2.

C) Les produits **F** et **G** de la réaction **3** correspondent aux (R)- et (S)-2-méthyl-3-phénylpentan-3-ol.

D) Le produit **H** issu de la réaction **3** possède une activité optique.

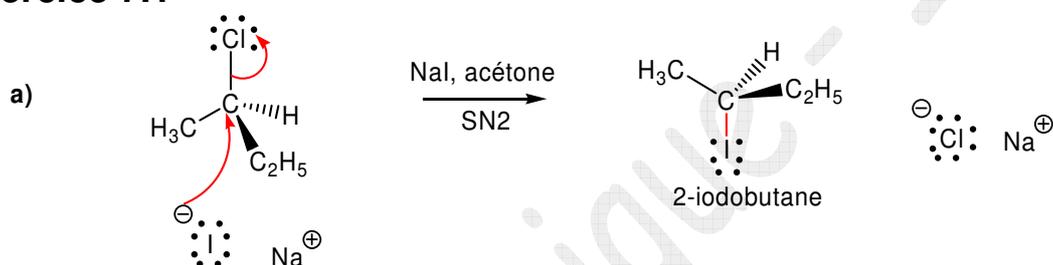
E) Le produit **H** issu de la réaction **3** est le (S)-2-méthyl-3-phénylpentan-2-ol.

CORRECTION Exo 7.10 (page 10)

Correction des exercices complémentaires

Chapitre 7: Halogénoalcanes ou halogénures d'alkyles

7.1 Exercice 7.1

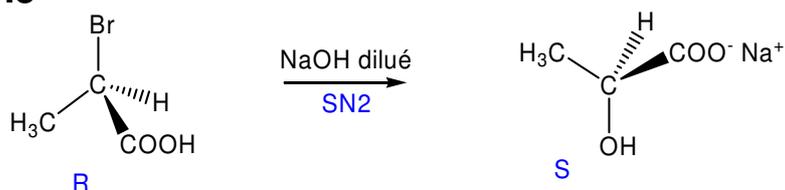


b) configuration S, mais pouvoir rotatoire impossible à prévoir puisque la molécule obtenue possède une formule brute différente à celle du produit de départ.

7.2 Exercice 7.2

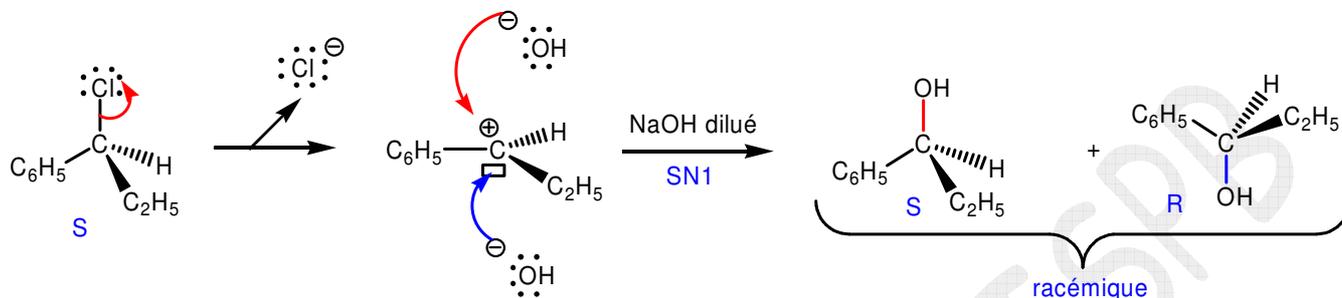
- A : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CN}$; nitrile
- B : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-I}$; iodure
- C : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-C}_2\text{H}_5$; éther
- D : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-SH}$; thiol
- E : $\text{Cl}^- \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$; ammonium quaternaire
- F : $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$; ester
- G : $\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-C}_2\text{H}_5$; thioéther
- H : $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$; ammonium

7.3 Exercice 7.3

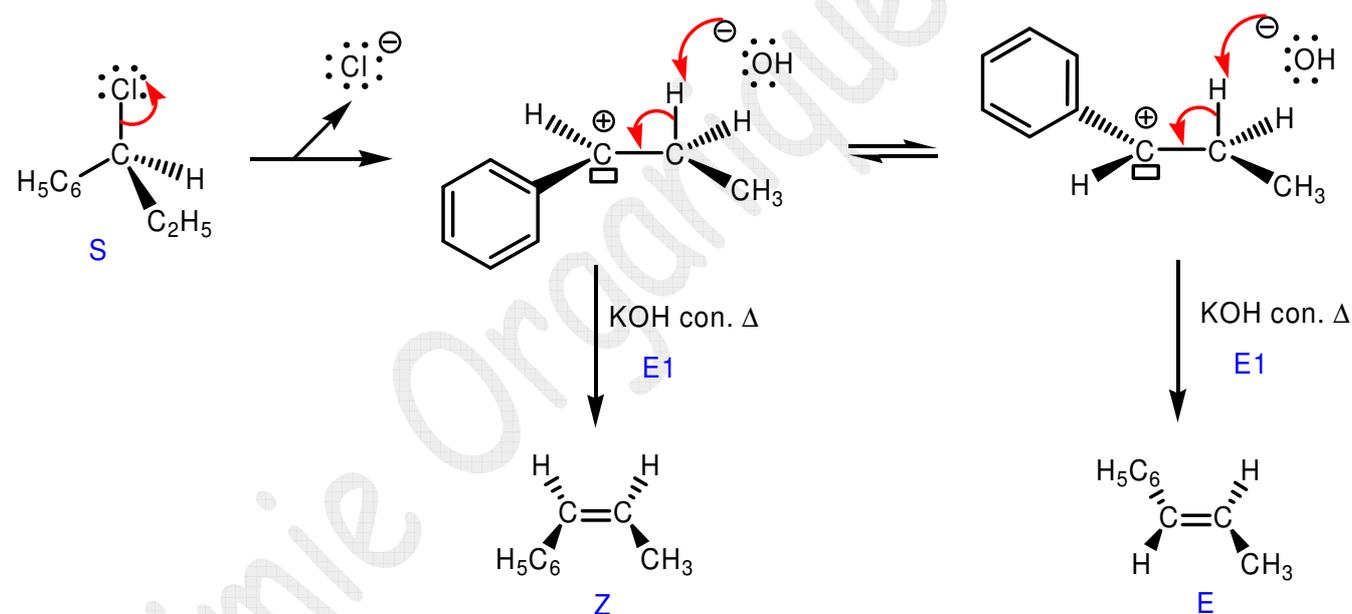


7.4 Exercice 7.4

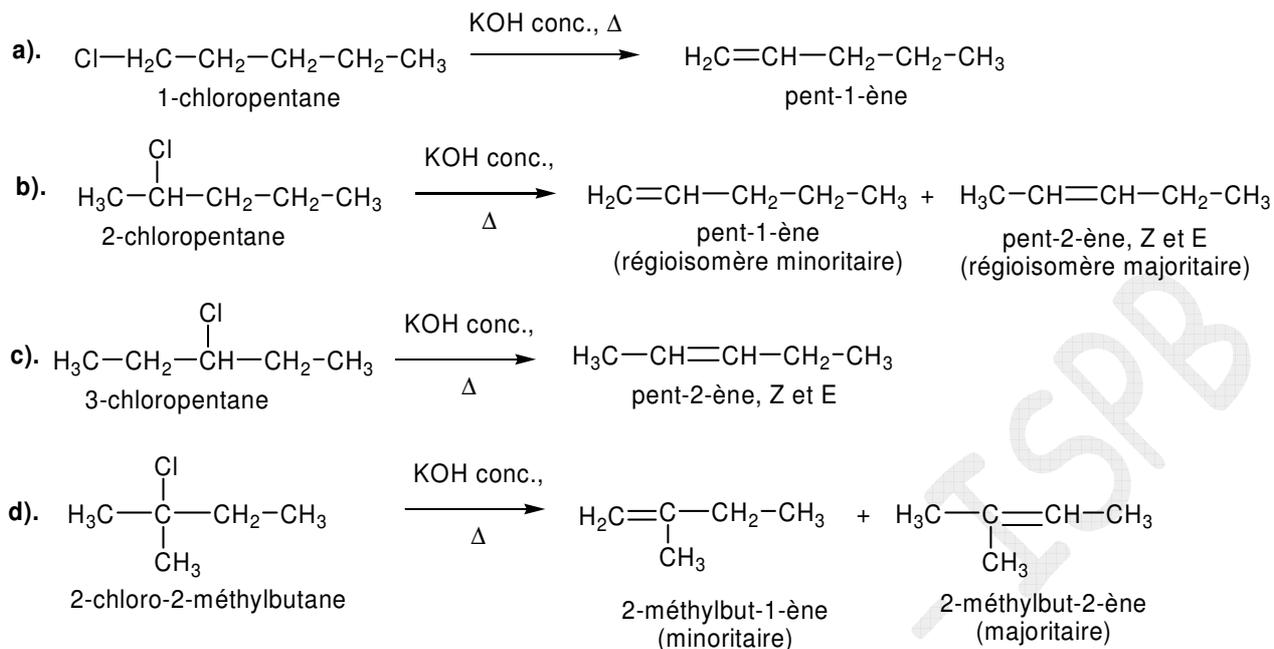
a) Le chloroalcane secondaire est traité par une solution aqueuse **diluée** d'**hydroxyde** de sodium, par conséquent la réaction sera une **substitution nucléophile**. Sachant que le mécanisme se déroule en deux étapes dont la première est lente et la seconde rapide, il s'agira d'une SN1, *via* un carbocation :



b) Le chloroalcane secondaire est ensuite traité par une solution alcoolique **concentrée** d'**hydroxyde** de potassium **à chaud**, par conséquent la réaction sera une **élimination nucléophile** de type E1 (mécanisme de même type que pour a)).

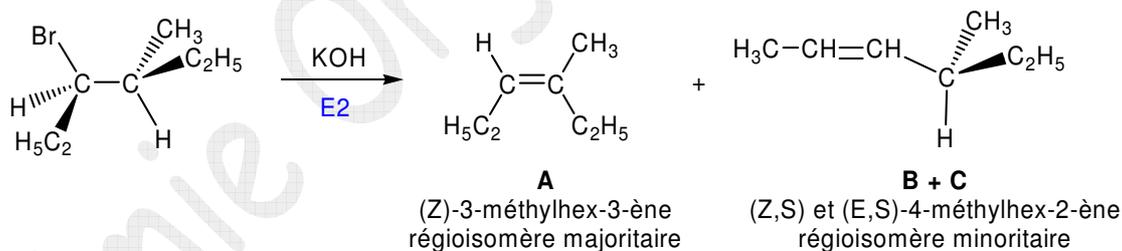


7.5 Exercice 7.5



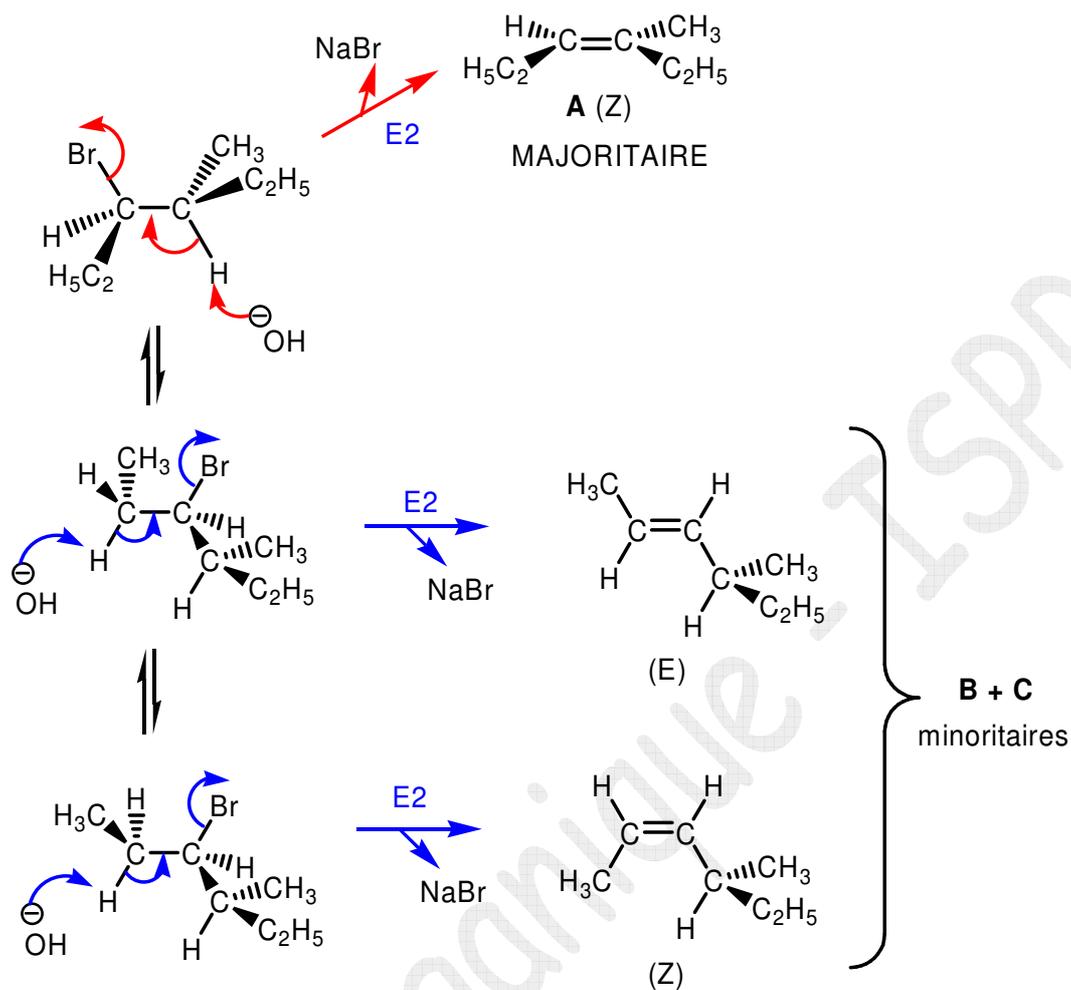
Il est possible de prévoir le type de mécanisme d'élimination pour les halogénoalcanes **a)** et **d)**. En effet, le 1-chloropentane est primaire donc on aura un mécanisme E2 (mécanisme concerté) alors que le 2-chloro-2-méthylbutane est tertiaire donc on aura un mécanisme E1 (via un carbocation). Par contre, pour les halogénoalcanes **b)** et **c)**, secondaires, on ne peut pas prévoir sans autre indication.

7.6 Exercice 7.6



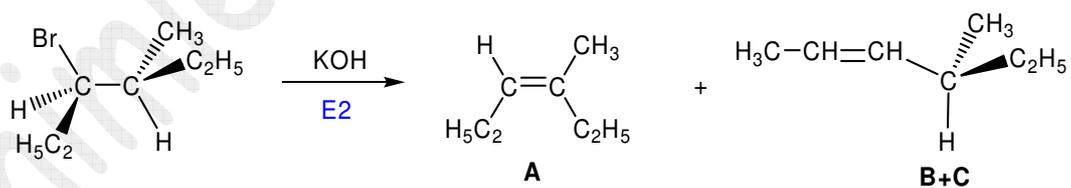
Réponse : B, D, E

7.7 Exercice 7.7



Réponse : B, C, E

7.8 Exercice 7.8

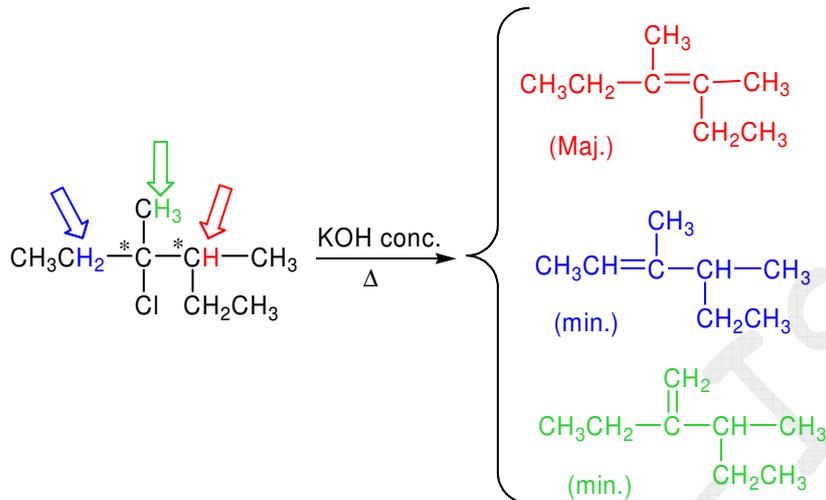


Réponse : A, B

7.9 Exercice 7.9

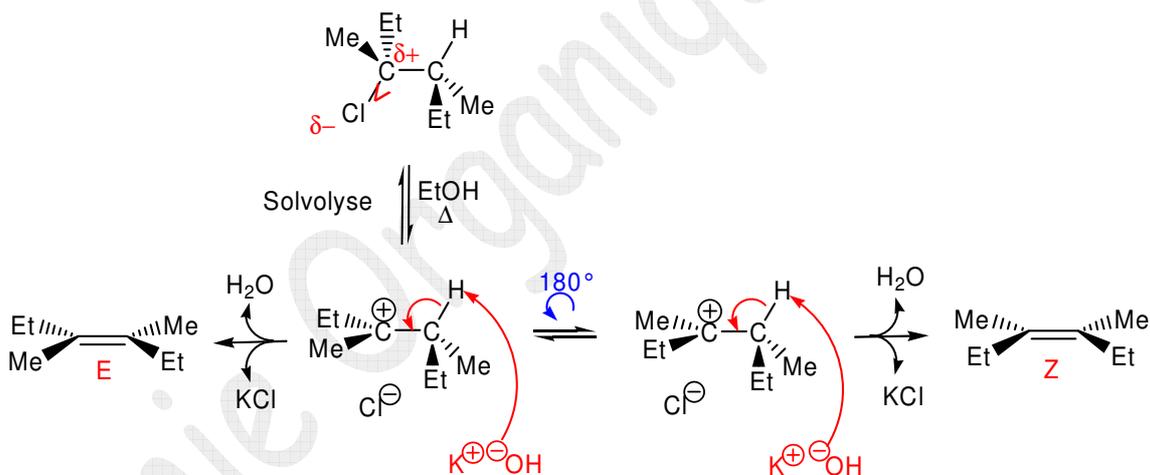
KOH concentré à chaud → élimination

Réaction régiosélective (**règle de Zaitsev** : l'alcène le plus substitué est obtenu majoritairement)

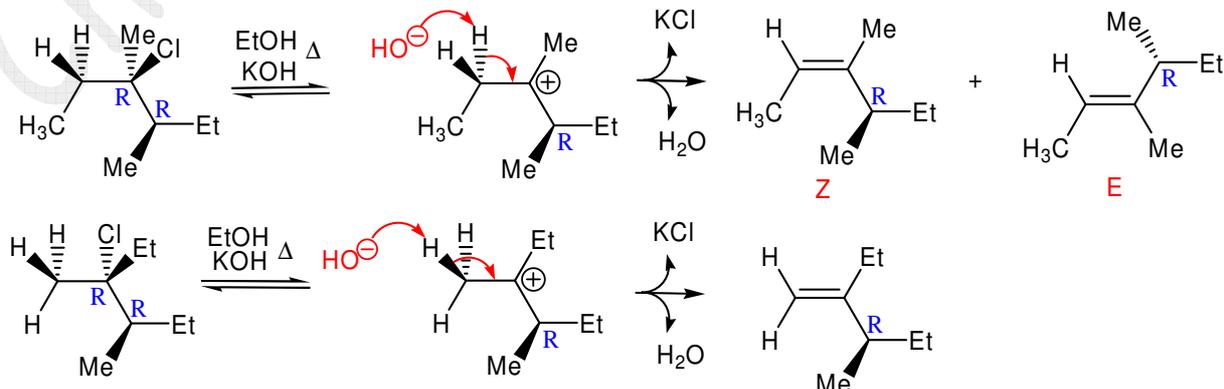


RX tertiaire → passage par un carbocation stabilisé (E1)

Régioisomère majoritaire correspondant à 2 isomères de configuration



Régioisomères minoritaires

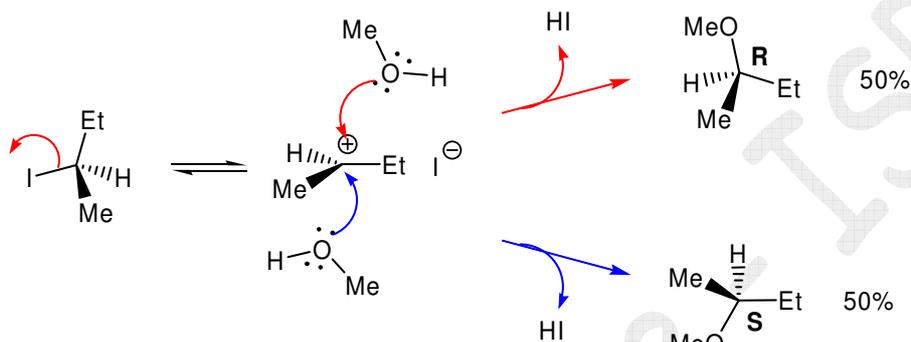


7.10 Exercice 7.10

Réaction 1: Obtention d'un isomère de configuration précis : SN2 (**A vrai**)

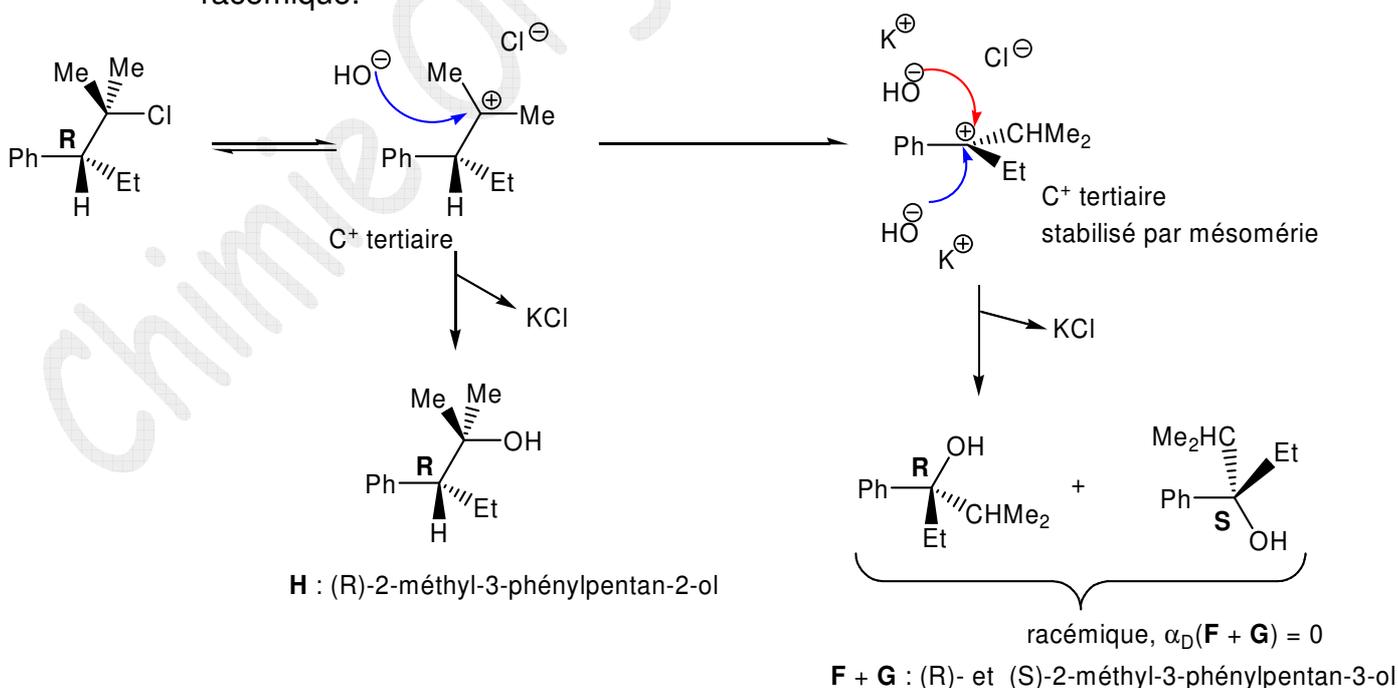


Réaction 2: Obtention d'un racémique : SN1 (**B faux**)



Réaction 3: Mise en réaction de KOH dilué \Rightarrow nucléophile.

SN sur un halogénoalcane tertiaire \Rightarrow SN1 \Rightarrow passage par un carbocation tertiaire aliphatique qui peut se réarranger en C⁺ tertiaire conjugué plus stable (stabilisation par mésomérie de type π - σ -orbitale vacante avec le noyau aromatique). On sait que les produits **F** et **G** sont obtenus à partir de ce dernier C⁺ conjugué puisqu'il est précisé dans l'énoncé que le $\alpha_D(\mathbf{F} + \mathbf{G}) = 0 \Rightarrow$ mélange racémique.



C et D vrais, E faux