

Série N° 5 :
Mécanismes réactionnels

Réaction d'addition électrophile

Exercice n°1 :

On fait réagir l'acide hypochloreux (ClOH) sur le (E) 1-chloro but-2-ène en milieu acide.

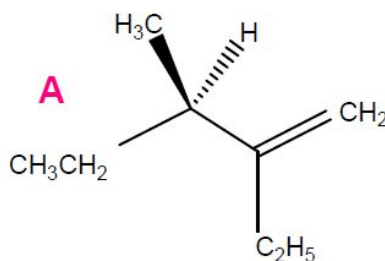
- 1) Donner le mécanisme de cette réaction.
- 2) Donner la formule du (ou des) produit(s) formé(s) en précisant leur stéréochimie.
- 3) La réaction est-elle régiosélective ? stéréosélective ?

Exercice 2 :

- 1) Donner le mécanisme réactionnel correspondant à l'action du bromure d'hydrogène (HBr) sur le (E) 3,4-diméthylhex-3-ène.
- 2) Donner la formule du (ou des) produit(s) formé(s) en précisant leur stéréochimie.
- 3) Combien de stéréoisomères obtient-on ?
- 4) Préciser la relation entre les stéréoisomères.
- 5) La réaction est-elle régiosélective ? stéréosélective ?
- 6) Quels sont les stéréoisomères obtenus à partir du (Z) 3,4-diméthylhex-3-ène.

Exercice 3 :

On fait réagir l'acide bromhydrique ou bromure d'hydrogène (HBr) sur le composé **A** :



2-éthyl 3-méthylpent-1-ène

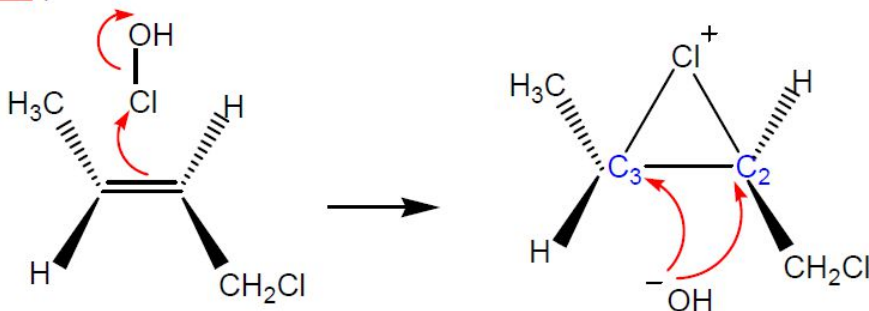
- 1) Ecrire la formule du composé **B** obtenu majoritairement.
- 2) Représenter selon Cram le (ou les) stéréoisomère(s) de **B**. Justifiez votre réponse en décrivant le mécanisme de cette réaction.

Série N° 5 : Correction
Mécanismes réactionnels

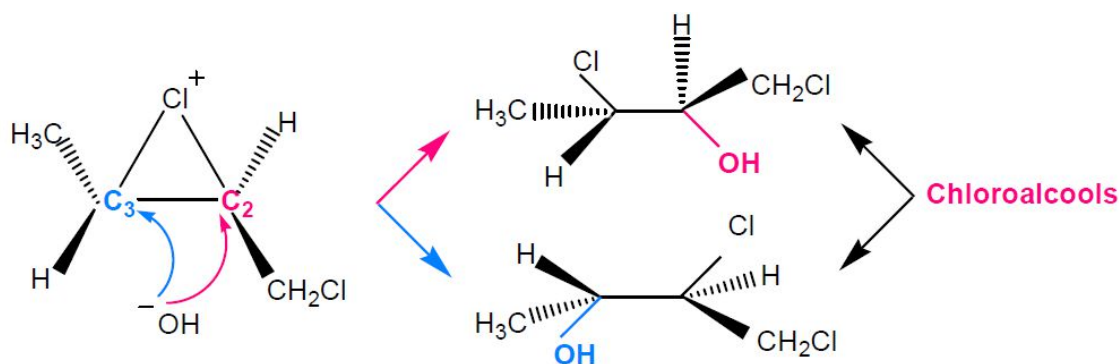
Exercice n°1 :

Action de l'acide hypochloreux (ClOH) sur le (E) 1-chloro but-2-ène :

1^{ère} étape : L'atome de chlore (Cl⁺) vient former sur le substrat un **pont halonium** par dessus la liaison C-C :



2^{ème} étape : L'ion (OH⁻) attaque le pont halonium en **anti**, générant ainsi un halogéno-alcool :

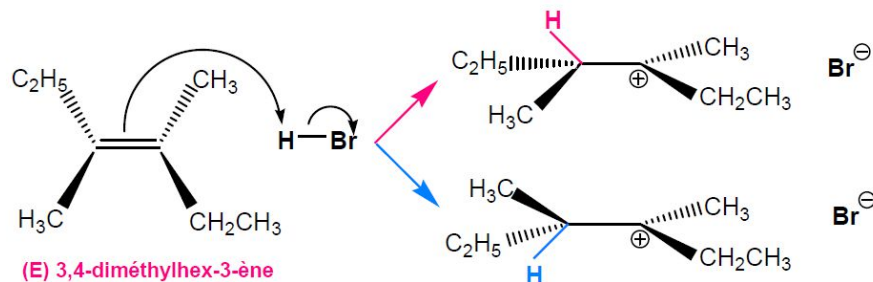


- L'addition des acides hypohalogéneux est une réaction **non-régiosélective** pour un alcène symétrique, qui peut être attaqué d'un côté ou de l'autre de la liaison C=C.
 - Puisque la rotation autour de C-C est impossible, le nucléophile ne peut attaquer que d'un seul côté de la double liaison : c'est-à-dire de façon antipériplanaire "anti" au pont halonium. La réaction est **stéréosélective**.

Exercice 2

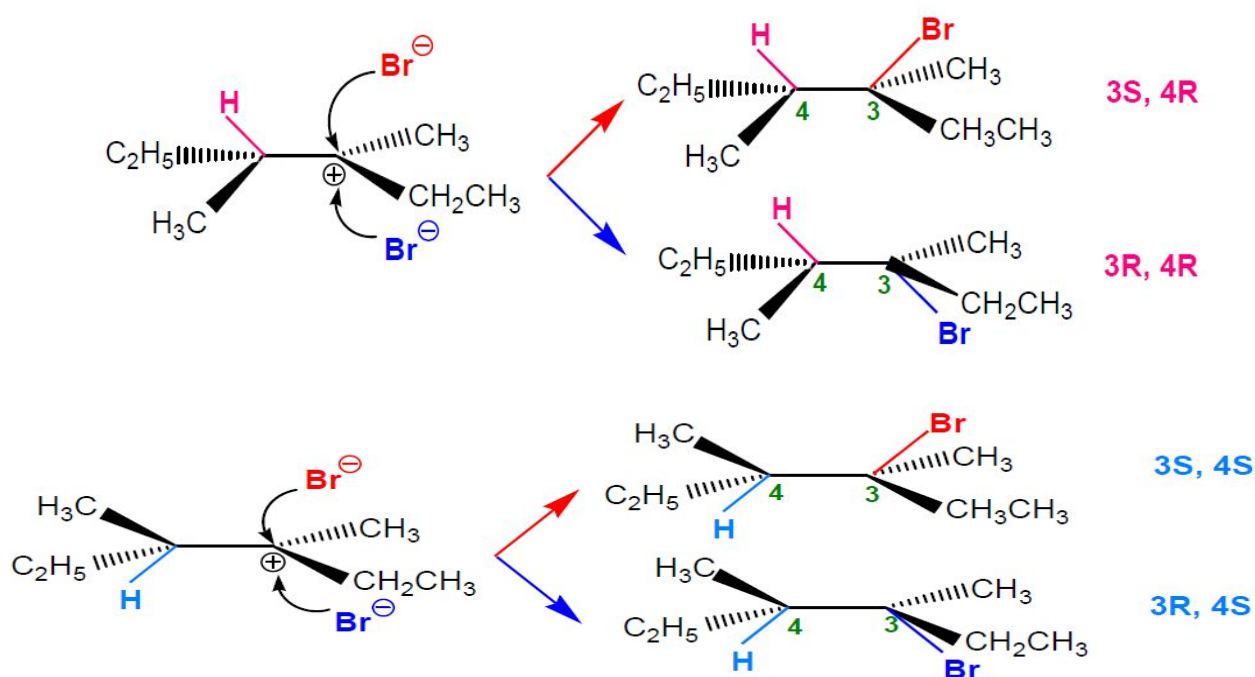
Action du bromure d'hydrogène (HBr) sur le (E)-3-méthylhex-3-ène :

1^{ère} étape : L'électrophile H⁺ réagit sur les électrons π de la double liaison pour conduire à un carbocation (**CC**) intermédiaire :



Règle de Markovnikov: lors de l'addition électrophile ionique d'un composé $A^{\delta+}-B^{\delta-}$ sur un alcène dissymétrique, B se fixe sur le carbone le plus substitué (le moins hydrogéné).

2^{ème} étape : L'ion halogénure vient alors attaquer le carbocation pour finalement former la molécule halogénée :



On obtient $2^2 = 4$ stéréoisomères: **3S, 4R**; **3R, 4R**; **3S, 4S**; **3R, 4S**.

- **L'hydrohalogénéation** d'un alcène dissymétrique obéit à la règle de Markovnikov, le proton se fixe sur le carbone le moins substitué (le plus hydrogéné) de manière à former le carbocation le plus stable : **les effets inductifs donneurs des méthyles** stabilisent carbocation). La réaction est **régiosélective**.

- On obtient tous les stéréoisomères possibles. La réaction est **non-stéréosélective**.
- On obtient les mêmes isomères de configuration à partir du **(Z)-3,4-diméthylhex-3-ène** : la réaction est **non-stéréospécifique**.

Exercice 3

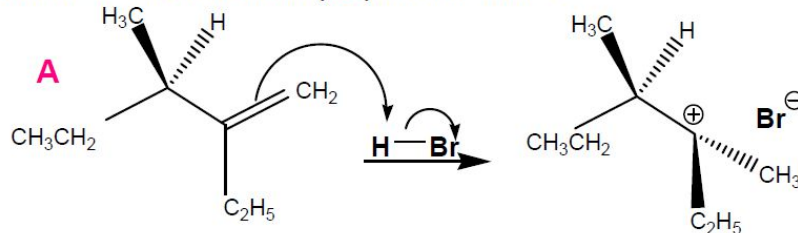
1) Formule du composé **B** (majoritaire) et **C** (minoritaire):



Règle de Markovnikov: lors de l'addition électrophile ionique d'un composé $A^{\delta+}-B^{\delta-}$ sur un alcène dissymétrique, B se fixe sur le carbone le plus substitué (le moins hydrogéné).

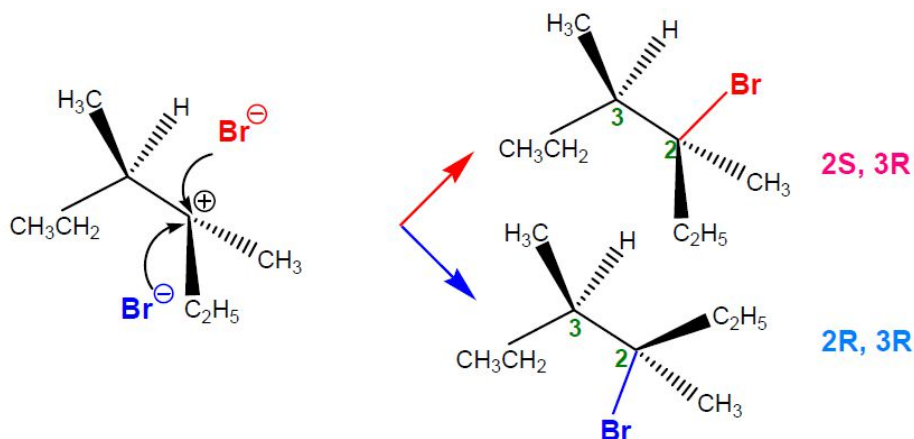
2) **Mécanisme de la réaction** :

1^{ère} étape : L'électrophile H^+ réagit sur les électrons π de la double liaison pour conduire à un carbocation (**CC**) intermédiaire :



2-éthyl 3-méthylpent-1-ène

2^{ème} étape : L'ion halogénure vient alors attaquer le carbocation pour finalement former la molécule halogénée :

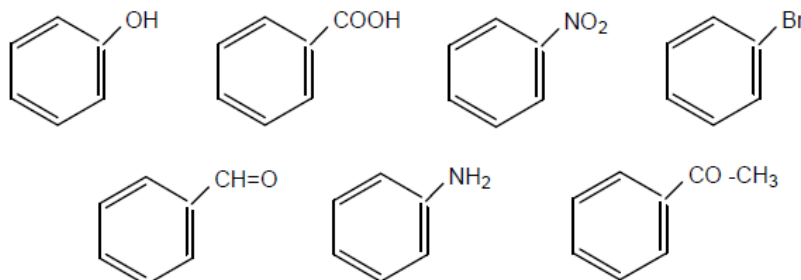


Série N° 6:
Mécanismes réactionnels

Réactions Substitution Electrophile

Exercice 1 :

Parmi les molécules suivantes, indiquer celles qui donneraient préférentiellement un dérivé méta :



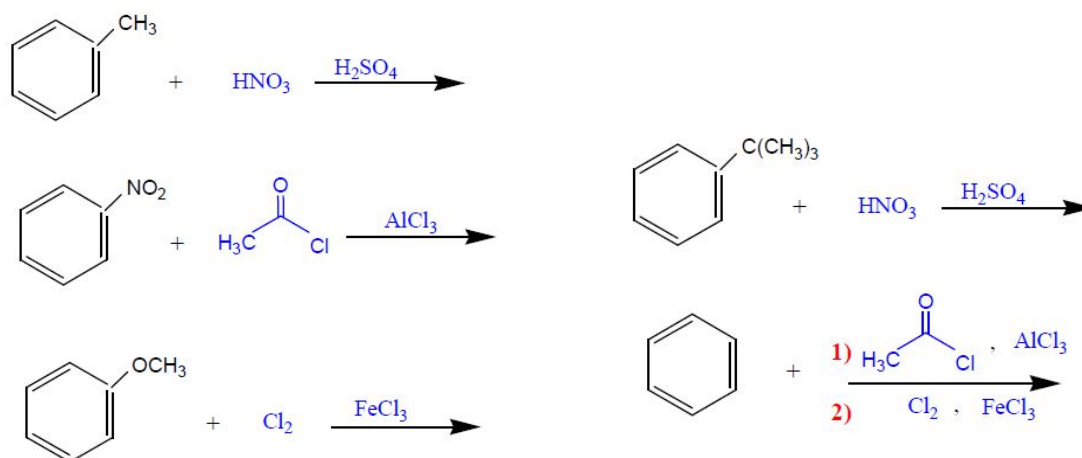
Exercice 2 :

Donner le produit majoritaire de la nitration des composés suivants:

- Nitrobenzène
- Benzaldéhyde
- Acétophénone
- Toluène
- Chlorobenzène
- Acide benzoïque

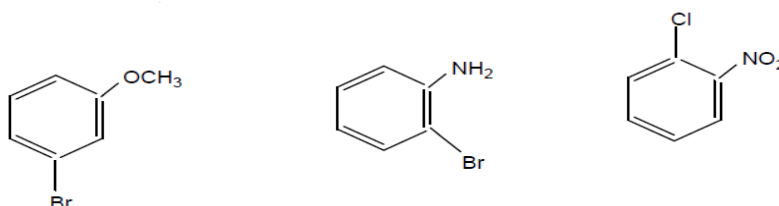
Exercice 3 :

Déterminer les produits majoritaires obtenus lors des réactions suivantes :



Exercice 4 :

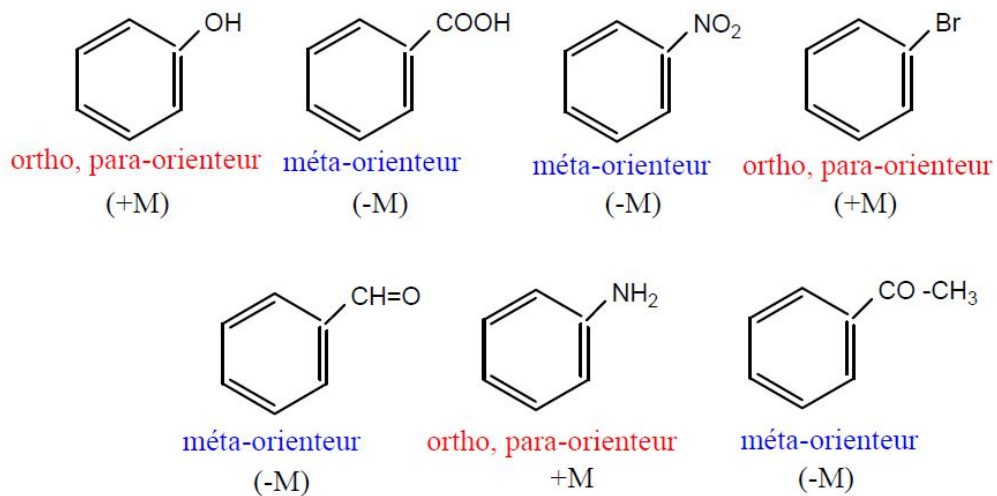
Indiquer quelles seront les positions privilégiées pour une troisième substitution électrophile en justifiant vos réponses :



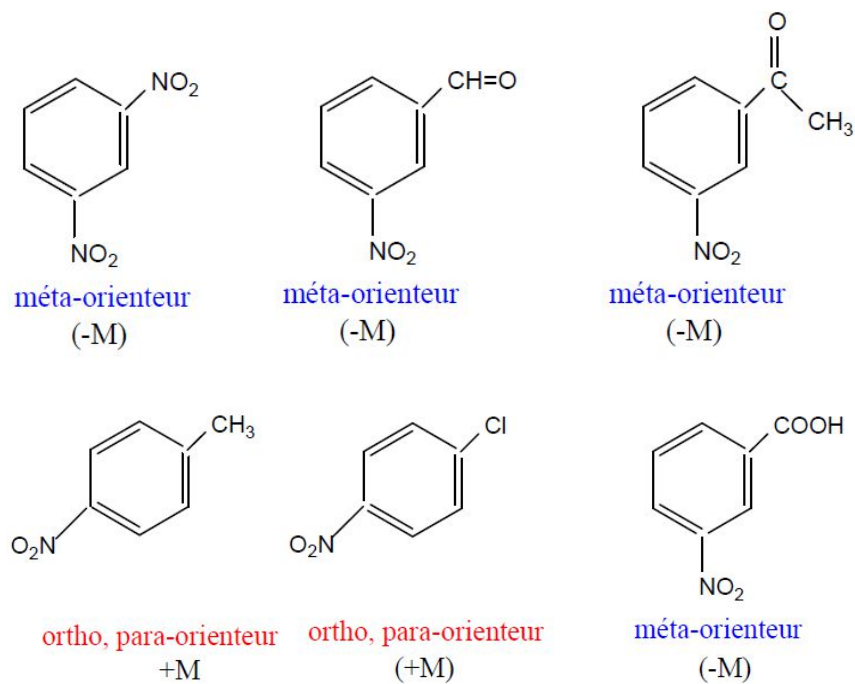
Série N°6: Correction
Mécanismes réactionnels

Réactions Substitution Electrophile

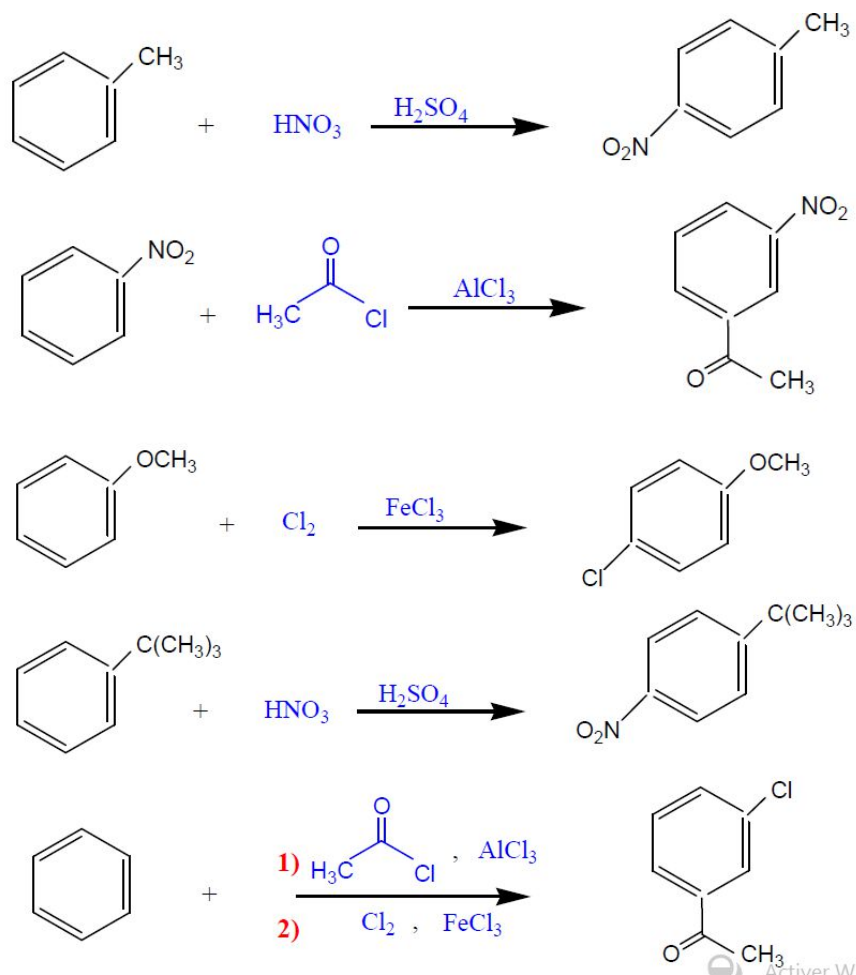
Exercice 1 :



Exercice 2 :



Exercice 3 :



Exercice 4 :

Les positions privilégiées pour une troisième substitution électrophile:

