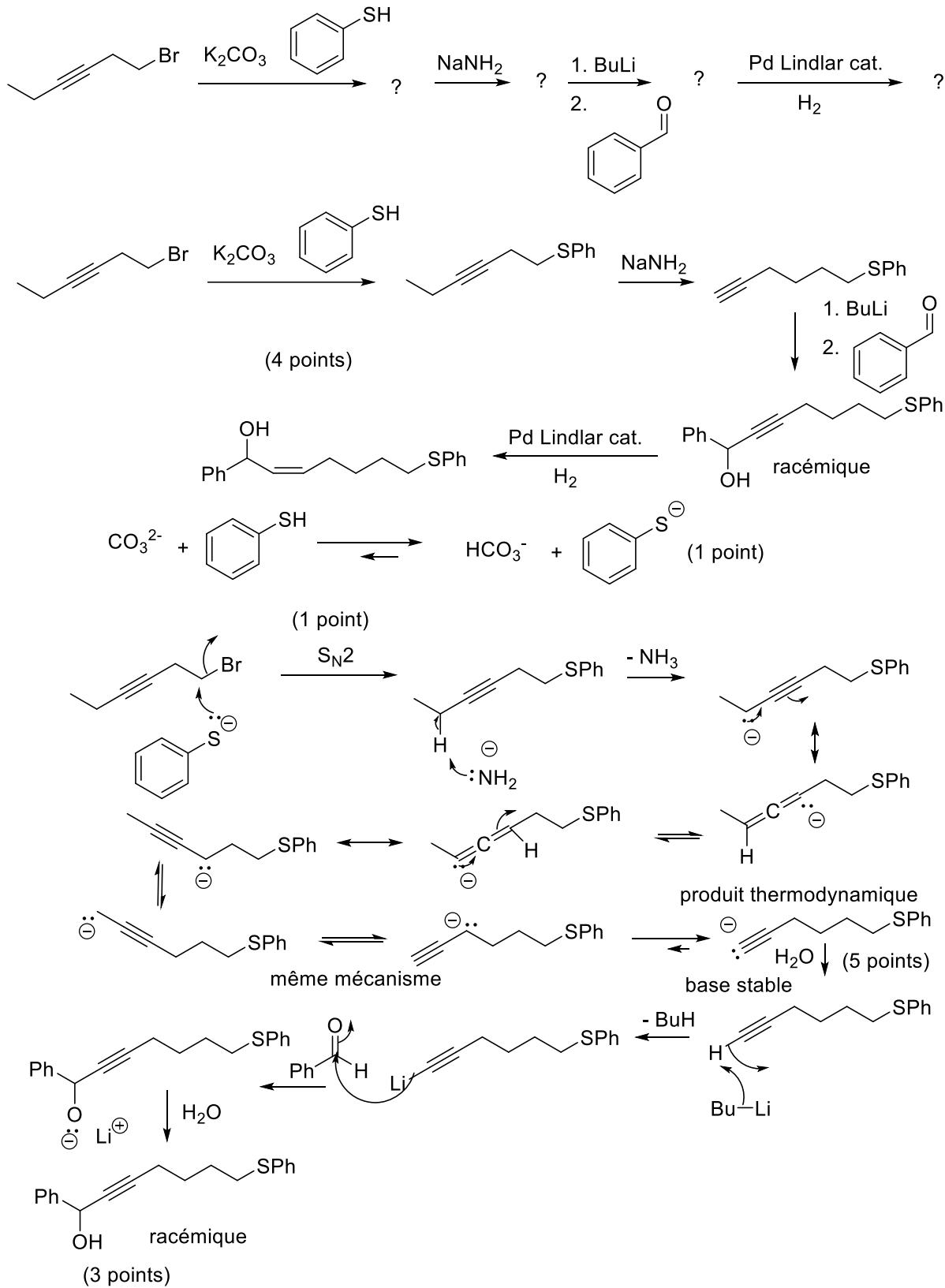
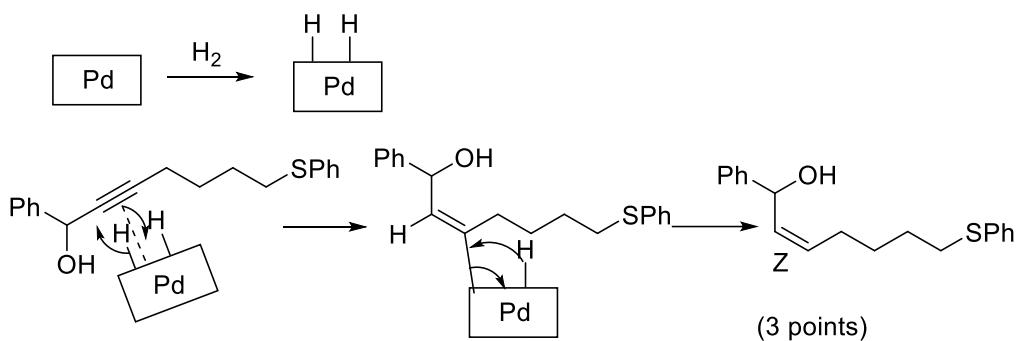


# Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

## Exercices - Séance n°9 – 2 mai 2025

### Exercice 1 (17 points)



**Exercice 2 (6 points)**

Prédire l'effet des changements indiqués ci-dessous sur la vitesse de la réaction suivante, justifier votre réponse:



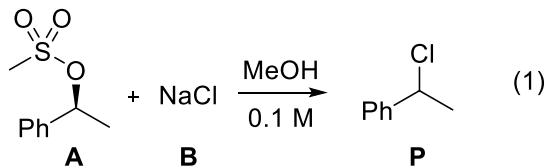
- a) Changement de substrat :  $\text{CH}_3\text{I}$  à la place de  $\text{CH}_3\text{Cl}$
- b) Changement de nucléophile :  $\text{CH}_3\text{S}^-$  à la place de  $\text{CH}_3\text{O}^-$
- c) Changement de substrat :  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$  à la place de  $\text{CH}_3\text{Cl}$
- d) Changement de solvant :  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  à la place de  $\text{CH}_3\text{OH}$

- a) La réaction est accélérée:  $\text{I}^-$  est un meilleur group partant, car le grand atome stabilise mieux la charge moins.
- b) La réaction est accélérée: S est un plus gros atome que O, donc plus polarisable et nucléophile
- c) La réaction est ralentie: l'effet stérique du substrat sur l'état de transition est défavorable
- d) La réaction est accélérée: La solvation de l'ion méthoxide est diminuée dans le DMSO, le rendant plus nucléophile

[barème: 0.5 point pour la réponse et 1 point pour l'explication]

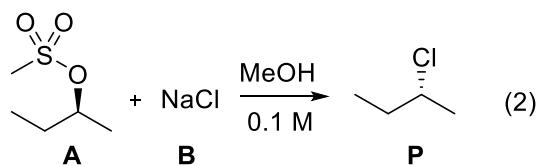
**Exercice 3 (14 points)**

On considère les deux réactions suivantes:



cinétiques possibles pour la vitesse de réaction V:

- 1)  $V = k^*[a]^*[B]$
- 2)  $V = k^*[A]$

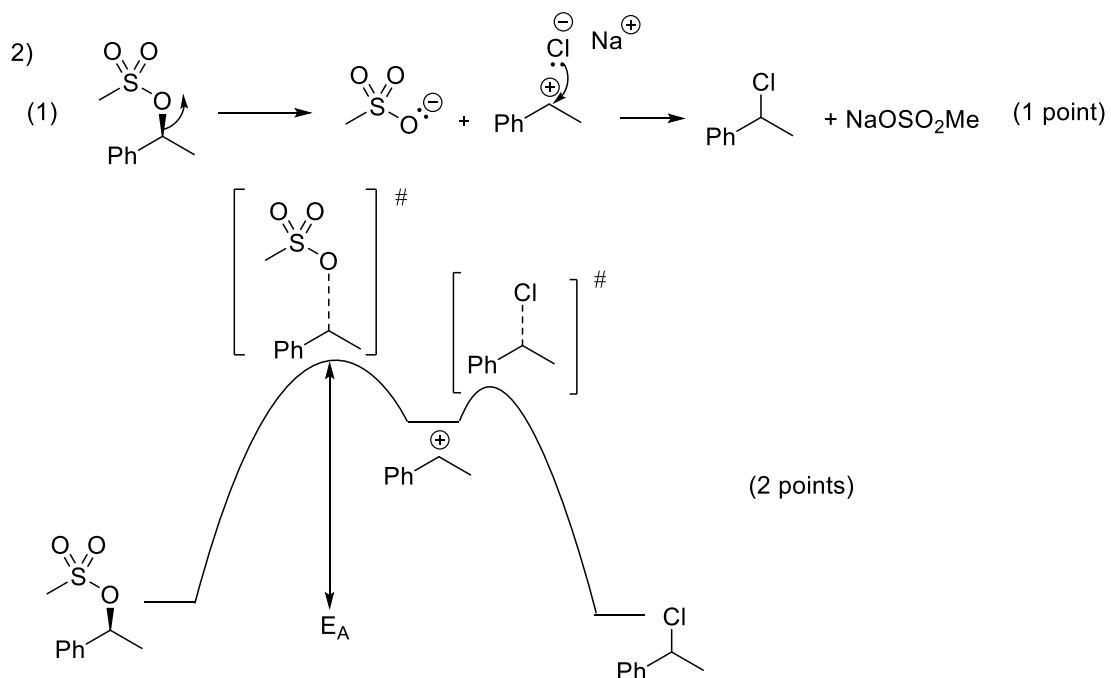


- 1) Attribuer la cinétique correcte aux deux réactions. Justifier votre choix.
- 2) Donner le mécanisme des réactions et représenter sur un diagramme d'énergie potentielle le profil énergétique des deux réactions.
- 3) Justifier en vous basant sur votre mécanisme et diagramme la cinétique différente observée pour les deux réactions.
- 4) Comment changeriez-vous les conditions de réactions pour que le mécanisme de la réaction (1) change et devienne identique à celui de la réaction (2)?

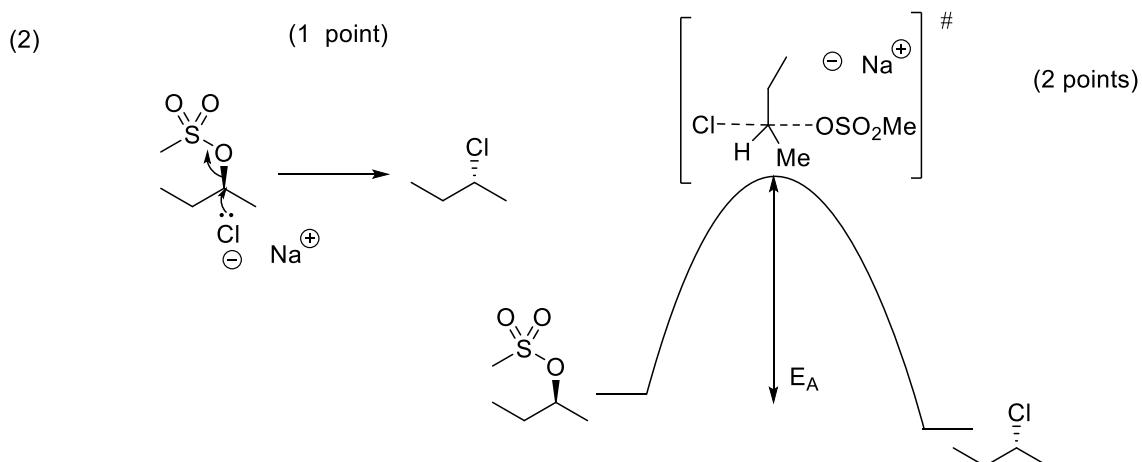
1) Réaction (1):  $V = k[A]$ , Réaction (2):  $V = k[A]^*[B]$

La réaction (1) donne un produit racémique via un mécanisme  $S_N1$ , tandis qu'une inversion typique pour une  $S_N2$  est observée pour la réaction (2) (2 points)

[barème: 1 point pour la réponse, 1 point pour la justification]

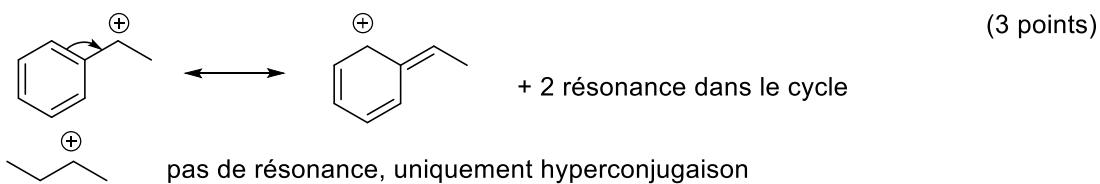


L'activation d'énergie pour la formation du carbocation détermine la vitesse de la réaction: cinétique de première ordre



La réaction est concertée avec les 2 réactifs dans l'état de transition, la cinétique est de deuxième ordre  
[barème: 1 point pour le mécanisme, 2 points pour le profil énergétique.]

3)



La grande stabilité du carbocation en position benzylique favorise le mécanisme de type  $S_N1$ . Cela conduit à une réaction avec un profil d'énergie avec un intermédiaire réactif pour la réaction en position benzylique, avec seulement le produit de départ dans l'état de transition le plus haut en énergie (= cinétique d'ordre 1). Pour la réaction par  $S_N2$ , il y a un seul état de transition sur le profil d'énergie, incluant le produit de départ et le réactif (= cinétique d'ordre 2).

[barème: 1 point pour la justification et 2 points pour la résonance]

4) 2 actions possibles:

- 1) Changer le solvant, par exemple pour du DMSO: Le chlorure et moins solvaté et donc un meilleure nucléophile pour réagir directement. De plus le carbocation et le ion mesitylsulfonate sont également moins stabilisés.
- 2) Augmenter la concentration, par exemple à 1 M, pour favoriser la réaction bimoléculaire.

(3 points)

[barème: 1 points pour les 2 actions et 2 points pour la justification]