

EXERCICE 1 : SELECTIVITE ET SPECIFICITE EN CHIMIE ORGANIQUE

1) Une réaction est **chimiosélective** si elle réagit préférentiellement avec **un groupe fonctionnel parmi plusieurs**.

Une réaction est **régiosélective** si lorsqu'elle réagit sur une fonction donnée, **elle produit majoritairement ou exclusivement un isomère de position** parmi d'autres.

Une réaction est **stéréosélective** si lorsqu'elle réagit sur une fonction donnée, si **elle produit majoritairement ou exclusivement un stéréoisomère** parmi d'autres.

Une réaction est **stéréospécifique**, si elle est stéréosélective et qu'en plus **la stéréochimie du produit dépend de la stéréochimie du réactif**.

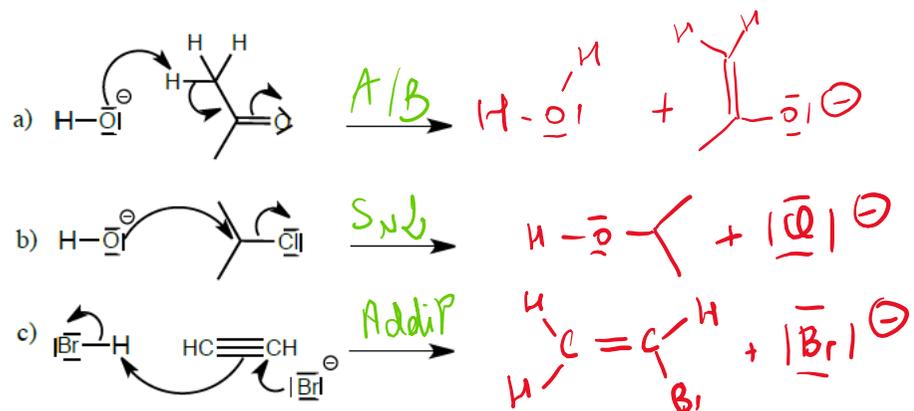
2)

	a)	b)	c)	d)	e)
Le réactif possède plusieurs fonctions qui peuvent réagir	NON	NON	NON	NON	NON (l'alcène est nucléophile : il ne peut pas réagir sur HO ⁻)
Une de ces fonctions a réagit préférentiellement ?					
Relation entre les produits	Isomères de position	Diastéréoisomères	Isomères de position	Isomères de position	Enantiomères
Si stéréoisomères : à combien de produits peut-on s'attendre ?		2 : (Z) et (E)			2 : R et S
Y-a-t-il un produit majoritaire ou exclusif ?	oui	Oui le E	Oui	oui	Oui le (R) à partir du (S) Et le (S) à partir du (R)
Sélectivité	Régiosélective	Diastéréosélective	Régiosélective	Régiosélective	Enantiosélective
Relation entre les réactifs		Enantiomérisation			Enantiomérisation
Si on change la stéréochimie des réactifs, cela change-t-il la stéréochimie des produits ?		NON			oui
Stéréospécificité		NON diastéréosélective			Enantiospécifique

	f)	g)	h)	i)
Le réactif possède plusieurs fonctions qui peuvent réagir	NON	NON	OUI (acide carboxylique et ester)	NON
Une de ces fonctions a réagit préférentiellement ?			OUI	
Relation entre les produits	Enantiomères	Enantiomères		Enantiomères
Si stéréoisomères : à combien de produits peut-on s'attendre ?	2 : R et S	3 car 2 C* générés et une symétrie : (RR), (SS), (RS) = (SR) (le méso)		4 car 2 C* générés : (RR), (SS), (RS) et (SR)
Y-a-t-il un produit majoritaire ou exclusif ?	Oui	Oui le RR et le SS		1 seul stéréoisomère sur 4
Sélectivité	Enantiosélective	Diastéréosélective	Chimiosélective	Enantiosélective Diastéréosélective
Relation entre les réactifs		Oui : on est parti de l'alcène E		Diastéréoisomérisation pour les alcènes Diastéréoisomères pour AD-mix
Si on change la stéréochimie des réactifs, cela change-t-il la stéréochimie des produits ?	NON	Oui A partir du Z on obtiendrait le RS		OUI
Stéréospécificité	NON Enantiospécifique	Diastéréospécifique		Diastéréospécifique NON énantiospécifique

Exercice 2 : les flèches courbes

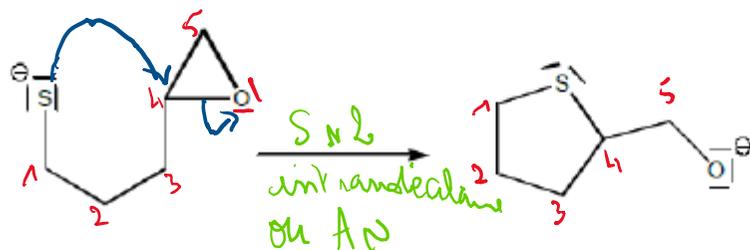
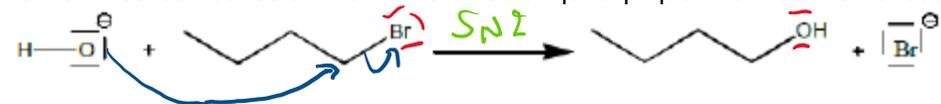
1) Ecrire la structure du produit obtenu par les déplacements électroniques indiqués au moyen des flèches courbes ci-après



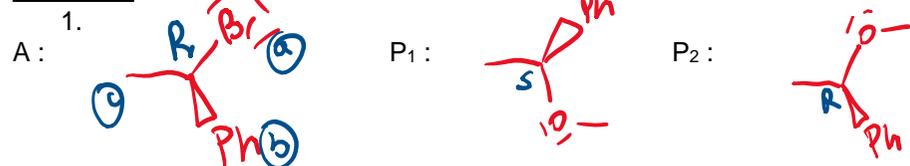
De quel type de réaction s'agit-il dans chaque cas : A_E, A_N, S_N, E, oxydation, réduction, A/B... ?

2) Compléter les structures des réactifs et produits avec des lacunes et/ou des dnl (rmq : les charges sont déjà données).

Ensuite faites les flèches du mouvement des e⁻ qui expliquent le mécanisme réactionnel. Et donner le type de réactions : A_E, A_N, S_N, E, oxydation, réduction, A/B...



Exercice 3



Donc on obtient : 0.5xx% de P₂ et ((100-x) + 0.5xx) = (100-0.5x)% de P₁
 On en déduit que 0.5xx = 42 et (100-0.5x) = 58

Soit x = 84% ⇒ le mécanisme passe à 84% par une S_N1 et 16% par une S_N2.

3. Si on veut augmenter la quantité de R, cad augmenter la quantité de S_N1, il faut un **solvant polaire protique** pour solvater fortement le nucléophile et ainsi diminuer la force du nucléophile

Exercice 4 :

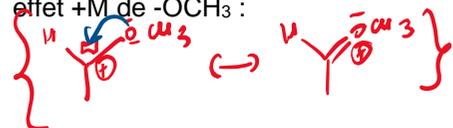


Chaque composé obtenu est chiral.

2. L'activité optique diminue au cours du temps : le mélange se racémise. La réaction est totale au bout d'un temps infini : la solution devient optiquement inactive car constituée d'un mélange racémique de produits.

On en conclue que le mécanisme est de type S_N1.

Ce mécanisme était bien prévisible puisque le carbocation est stabilisé par effet +M de -OCH₃ :



3. Le mécanisme étant de type S_N1, $v = k[A]^1 = -\frac{d[A]}{dt}$

Et $\ln[A] = \ln[A]_0 - kxt$ (1)

Or d'après la loi de Biot $\alpha = \alpha(A) + \alpha(P_1) + \alpha(P_2) = \alpha(A) = [\alpha(A)]_0 \cdot 2^x \cdot [A]^x$ car P₁ et P₂ sont racémiques

$\alpha(A) = [\alpha(A)]_0 \cdot 2^{20x} \cdot [A]^x$, Alors (1) devient $\ln \alpha = \ln \alpha_0 - kxt$ (1)

et t = 10 min correspond donc au temps de 1/2 réaction $\ln \alpha_0/2 = \ln \alpha_0 - kxt_{1/2} \Rightarrow k = \ln 2 / 10 = 0.069 \text{ min}^{-1}$

Exercice 5 :

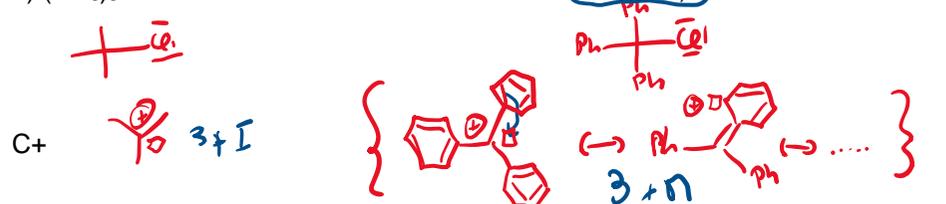
1) Nucléophile : H₂O (hydrolysé) dans un solvant polaire et protique (H₂O), donc avec ces 2 critères la S_N1 serait favorisée dès que le C+ est stabilisé moyennement ou fortement.

a) 1-chlorobut-2-ène ou 2-chlorobut-1-ène ;



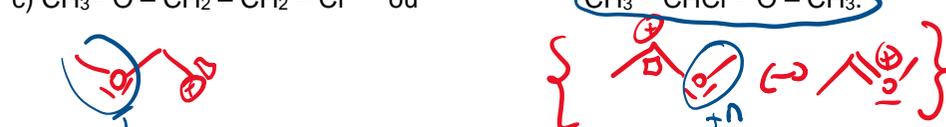
TRES STABLE

b) (CH₃)₃CCl ou Ph₃CCl ;



stable ou TRES STABLE

c) CH₃-O-CH₂-CH₂-Cl ou CH₃-CHCl-O-CH₃.



instable ou TRES STABLE

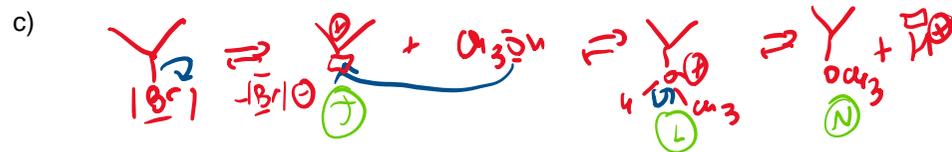
2) Restituer à chaque réaction ci-dessous le profil réactionnel qui lui correspond et écrire les structures de chaque espèce annotée sur les courbes d'énergie sous forme d'une lettre majuscule.



C+ tertiaire sans effet +/- M ⇒ C+ très stable ⇒ S_N1 : profil 3

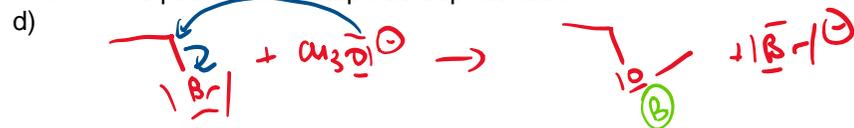


C+ 2ndaire stabilité moyenne mais bon Nu ⇒ S_N2 : profil 1 ou 2



C+ 2ndaire stabilité moyenne mais Nu mauvais et protique ⇒ **SN1** ⇒ **profil 4**

☼☼☼ : ne pas oublier l'étape de déprotonation !



C+ primaire stabilité mauvaise ⇒ **SN2** ⇒ **profil 1 ou 2**

Comment différencier les profils 1 et 2 ?

Le mécanisme 1 est **NON** réversible puisque B est beaucoup plus stable que les réactifs.

Or il est facile de passer d'un iodo-alcane à un bromo-alcane (étape inverse de b), alors que les éthers sont très stable car le groupe CH₃O⁻ est mauvais nucléofuge. Donc l'étape **b** est **réversible** et **correspond au profil 1**, alors que la **d** est **non réversible** et **correspond au profil 2**

