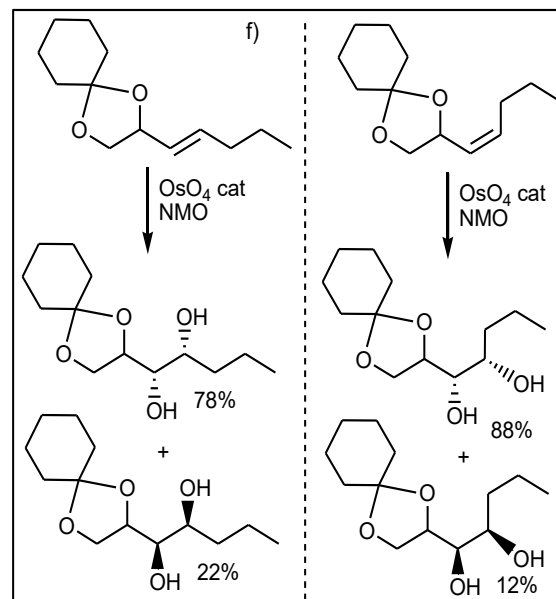
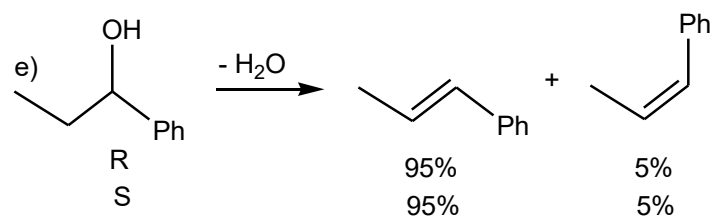
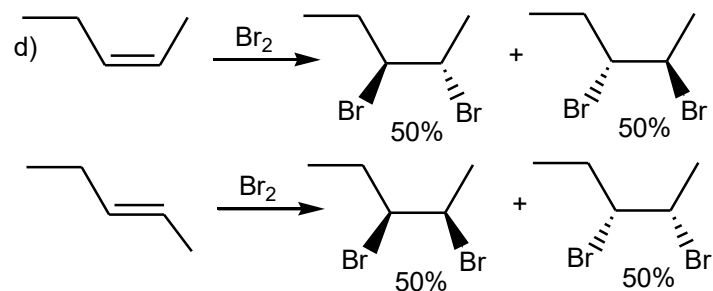
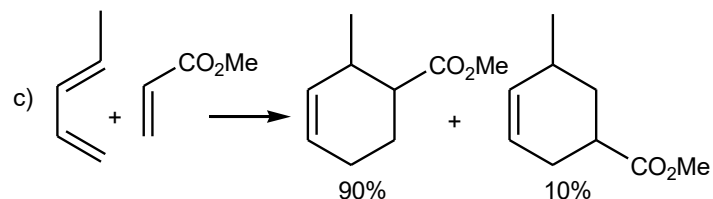
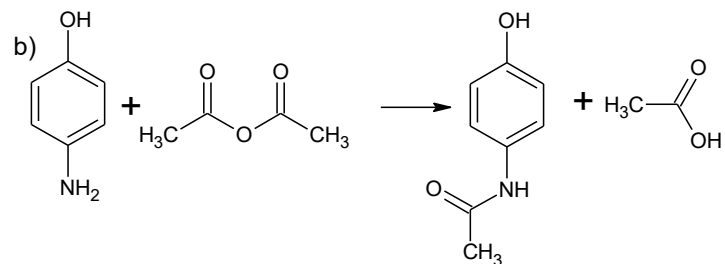
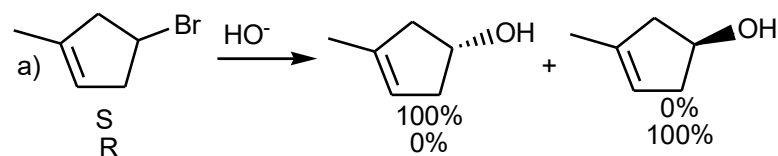


EXERCICE 1 : SELECTIVITE ET SPECIFICITE EN CHIMIE ORGANIQUE

1) définir les termes chimiosélectif, régiosélectif, stéréosélectif et stéréospécifique (Cf. cours de PCSI ou autre, mais attention certains sites donnent de mauvaises définitions !!! vous devez comprendre la différence entre stéréosélectif et stéréospécifique)

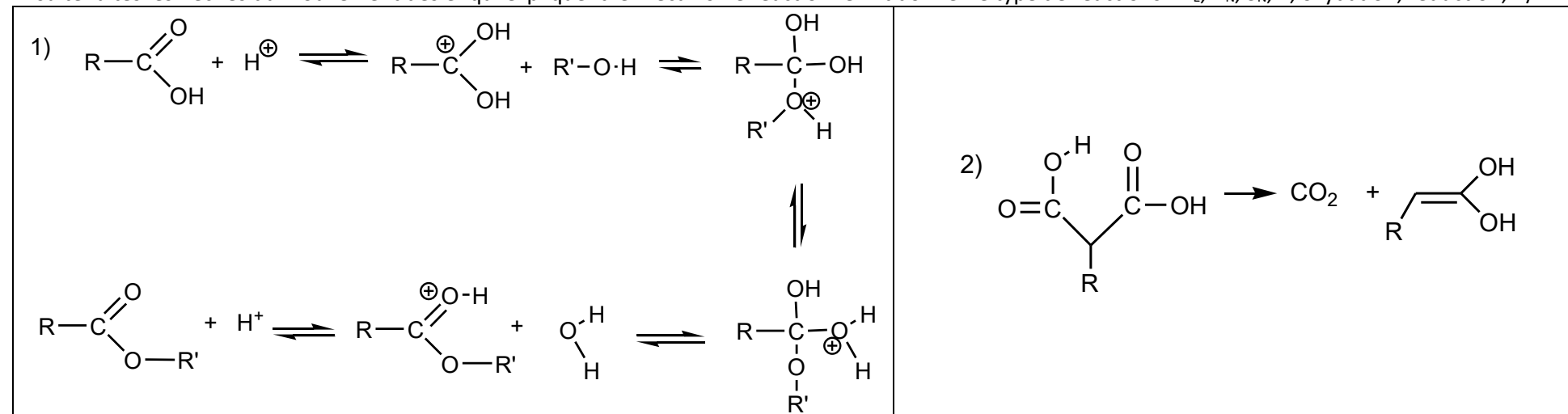
2) Utiliser les termes précédents pour les exemples suivants. Dans le cas d'une stéréo-sélectivité(-spécificité) préciser si il s'agit d'énantio- ou de diastéréo-sélectivité(spécificité).



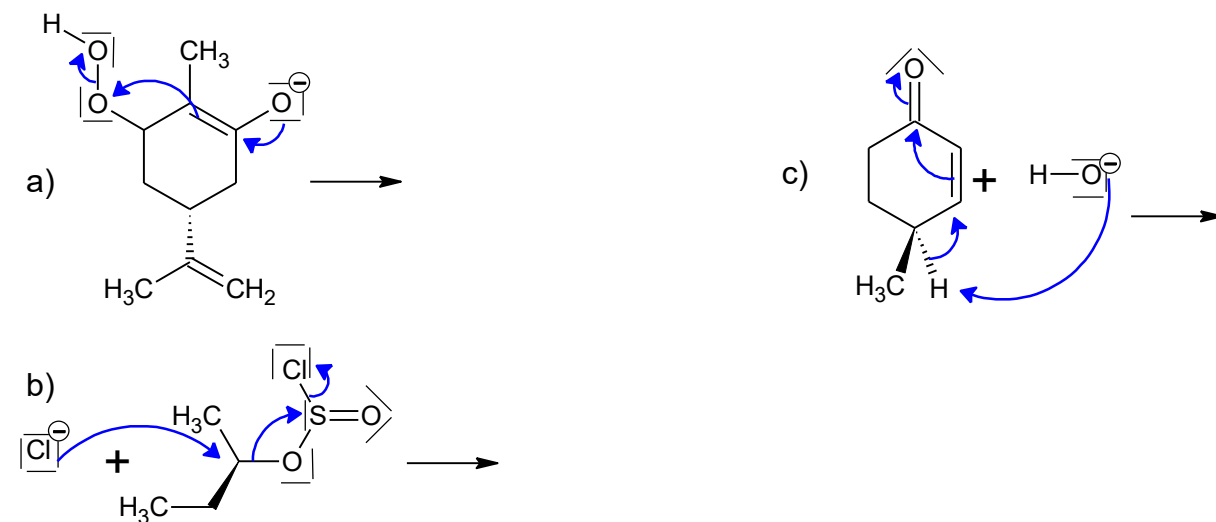
Exercice 2 : les flèches courbes

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...



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



EXERCICE 3 :

On considère les dérivés halogénés suivants : le (*R*)-1-chloro-1-phénylbutane (composé **A**), le (*S*)-2-chloro-1-phénylbutane (composé **B**), et le (*R*)-1-bromo-1-phényléthane (composé **C**).

1. Représenter **A**, **B** et **C**. Identifier les atomes de carbone asymétriques.
2. Donner la représentation de Lewis de l'ion cyanure CN⁻.

A est traité par du cyanure de potassium (K⁺, CN⁻). Un mélange racémique est obtenu.

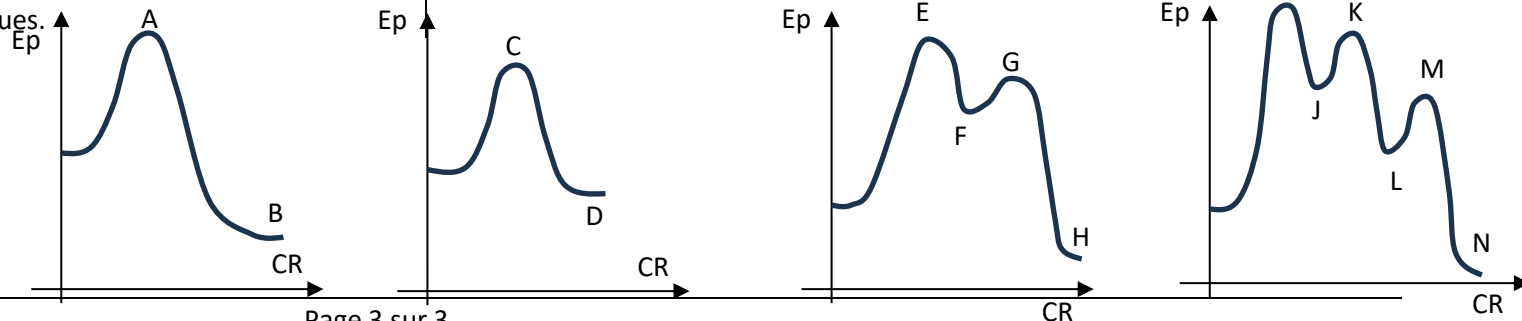
3. Ecrire le bilan de la réaction et proposer un mécanisme réactionnel en accord avec l'observation expérimentale.
4. Quelle est l'expression de la vitesse prévue par le mécanisme ?
5. Pourquoi ce mécanisme est-il privilégié ici ?
6. La réaction est-elle stéréosélective ? Justifier précisément.

B est traité par du cyanure de potassium (K⁺, CN⁻). La vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration en ion cyanure.

7. Ecrire le bilan de la réaction et proposer un mécanisme réactionnel.
8. Quelle est l'expression de la vitesse prévue par le mécanisme ?
9. Le milieu réactionnel en fin de réaction est-il optiquement actif ? La réaction est-elle stéréosélective ? stéréospécifique ?

C est traité par le méthanolate de sodium (Na⁺, CH₃O⁻) dans le méthanol. On obtient un mélange de 58% d'un stéréoisomère de stéréodescripteur *S* et 42% d'un stéréoisomère de stéréodescripteur *R*.

10. Donner les formules topologiques des produits.
11. Déterminer les proportions des mécanismes limites S_N1 et S_N2 qui permettent d'expliquer les proportions obtenues.



12. Comment jouer sur le solvant pour augmenter la proportion de stéréoisomère *R* par rapport au stéréoisomère *S* ?

Exercice 4 : Rétrosynthèses

Déterminer la structure des dérivés bromés qui donnent l'alcène suivant comme produit majoritaire d'une élimination E2 :

1. 2-méthylbut-2-ène
2. 2-méthylbut-1-ène
3. (*Z*)-3-méthylpent-2-ène
4. 1-méthylcyclohexène

Exercice 5 :

- 1) Prévoir, dans les couples de réactifs suivants, lequel des composés est le plus rapidement hydrolysé lorsqu'on le dissout dans un mélange d'eau et d'acétone.
 - a) 1-chlorobut-2-ène ou 2-chlorobut-1-ène ;
 - b) (CH₃)₃CCl ou Ph₃CCl ;
 - c) CH₃-O-CH₂-CH₂-Cl ou CH₃-CHCl-O-CH₃.
- 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.
 - a) (CH₃)₃CCl + (Ph)₃P →
 - b) (CH₃)₂CHI + KBr →
 - c) CH₃OH + CH₃-CHBr-CH₃ →
 - d) CH₃-CH₂Br + NaOCH₃ →