

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.

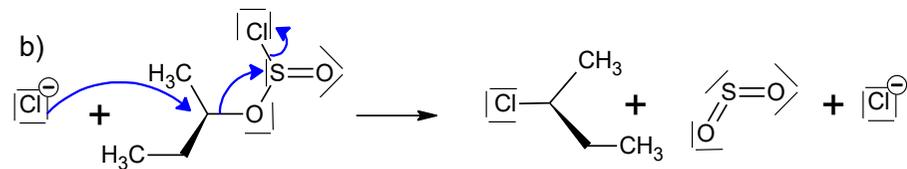
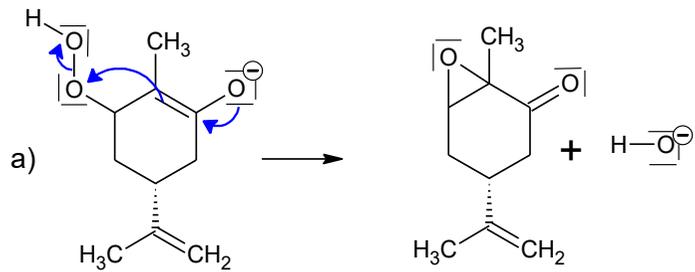
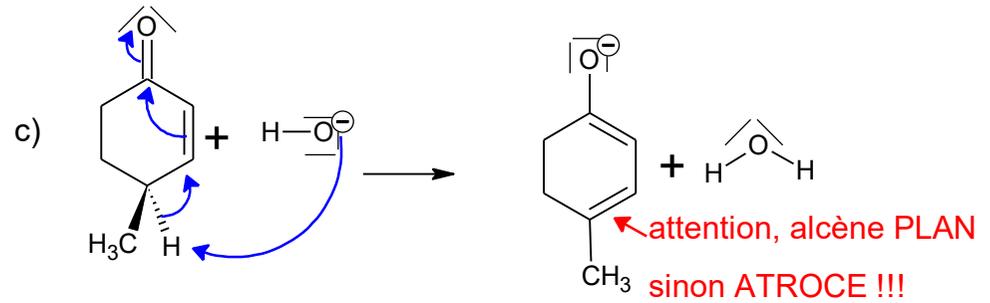
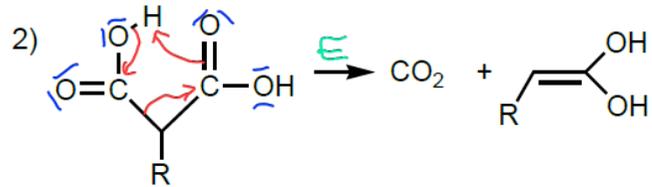
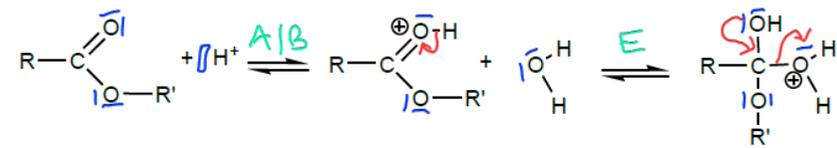
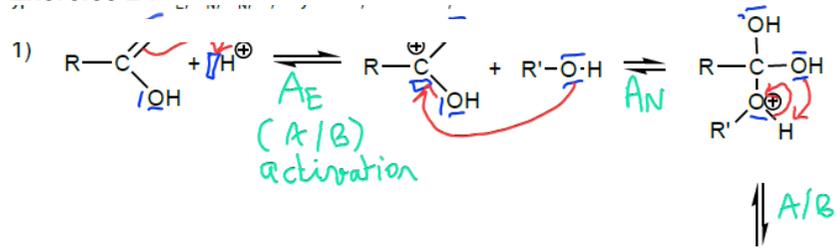
Une réaction est **stéréosélective** si lorsqu'elle réagit sur une fonction donnée, si **elle produit majoritairement ou exclusivement un stéréoisomère** parmi d'autres.

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

2)

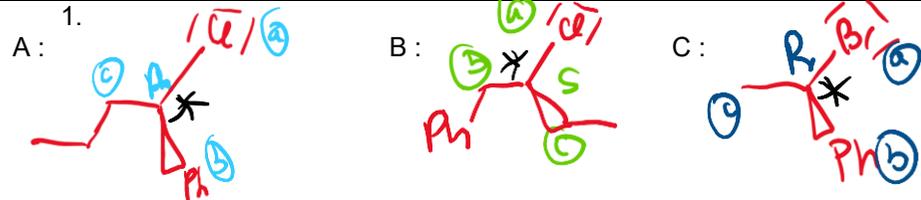
	a)	b)	c)	d)	e)	f)
Le réactif possède plusieurs fonctions qui peuvent réagir	NON (la fonction alcène ne réagit pas avec HO ⁻)	OUI (alcool et amine : Nu)	NON	NON	NON	NON
Une de ces fonctions a réagit préférentiellement ?		OUI				
Relation entre les produits	Enantiomères		Isomères de position	Enantiomères	Diastéréoisomères	Enantiomères
Si stéréoisomères : à combien de produits peut-on s'attendre ?	2 : R et S			4 car 2 C* générés : (RR), (SS), (RS) et (SR)	2 (Z) ou (E)	4 car 2 C* générés : (RR), (SS), (RS) et (SR)
Y-a-t-il un produit majoritaire ou exclusif ?	oui		Oui	(pas d'énantiomère majoritaire) mais seuls 2 diastéréoisomères sur 4	Oui le (E)	1 énantiomère majoritaire sur les 2 1 diastéréoisomère majoritaire sur les 4
Sélectivité	Enantiosélective	Chimiosélective	Régiosélective	NON énantiosélective Diastéréosélective	Diastéréosélective	Enantiosélective Diastéréosélective
Relation entre les réactifs	Enantioméris			diastéréoisoméris	Enantioméris	Diastéréoisoméris
Si on change la stéréochimie des réactifs, cela change-t-il la stéréochimie des produits ?	OUI			OUI	NON	OUI
Stéréospécificité	Enantiospécifique			Diastéréospécifique	NON diastéréospécifique	Diastéréospécifique (et énantiosélective)

Exercice 2 :



Correction TD S-2

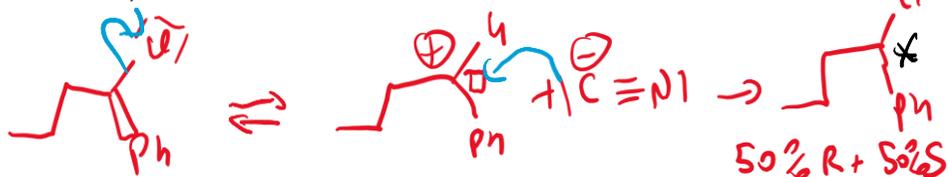
EXERCICE 3 :



2. $N_v = 4 + 5 + 1 = 10 \Rightarrow$ 5 doublets à placer



3. S_N1 , car racémisation

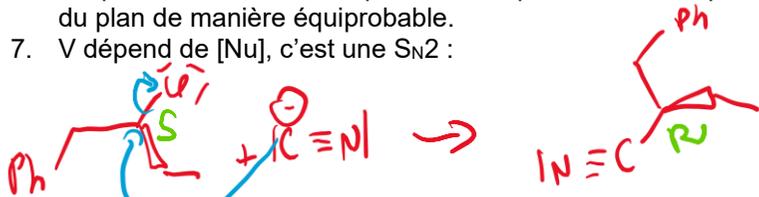


4. $V = k \times [RCI]$

5. Le carbocation est stabilisé par effet mésomère donneur (+M) du groupe phényle. Le mécanisme passe donc par une S_N1 .

6. Cette réaction n'est pas stéréosélective car l'intermédiaire carbocation est plan. L'addition nucléophile de CN^- peut se faire de part et d'autre du plan de manière équiprobable.

7. V dépend de $[Nu]$, c'est une S_N2 :



8. $V = k \times [RCI][CN^-]$

9. La réaction est énantiospécifique, le produit est optiquement actif.

10.



1. $A \rightarrow 0.5 P_1 + 0.5 P_2$ (S_N1) $\times x\%$
 $A \rightarrow P_1$ (S_N2) $\times (100-x)\%$

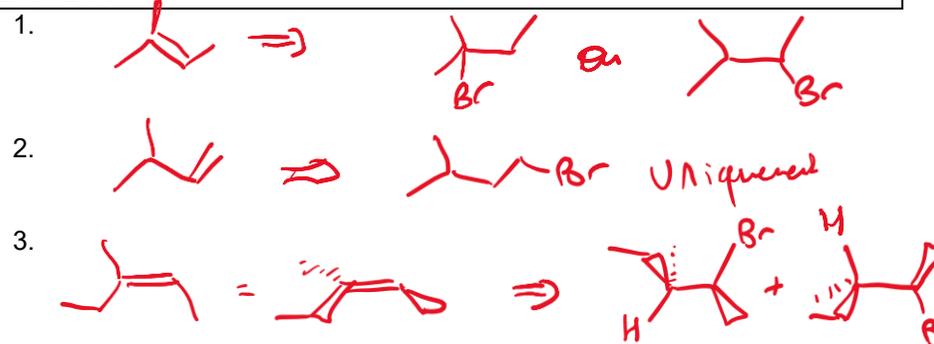
Donc on obtient : $0.5 \times x\%$ de P_2 et $((100-x) + 0.5 \times x) = (100 - 0.5x)\%$ de P_1

On en déduit que $0.5 \times x = 42$ et $(100 - 0.5x) = 58$

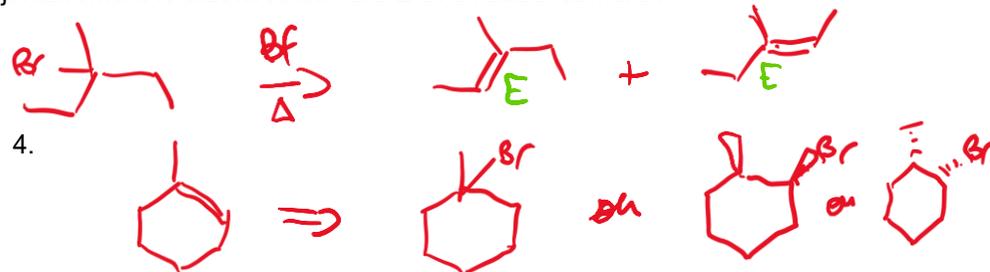
Soit $x = 84\% \Rightarrow$ le mécanisme passe à 84% par une S_N1 et 16% par une S_N2 .

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 :



Rmq : on ne peut pas utiliser le réactif ci-contre car on aurait obtenu majoritairement le diastéréoisomère E et un autre isomère :

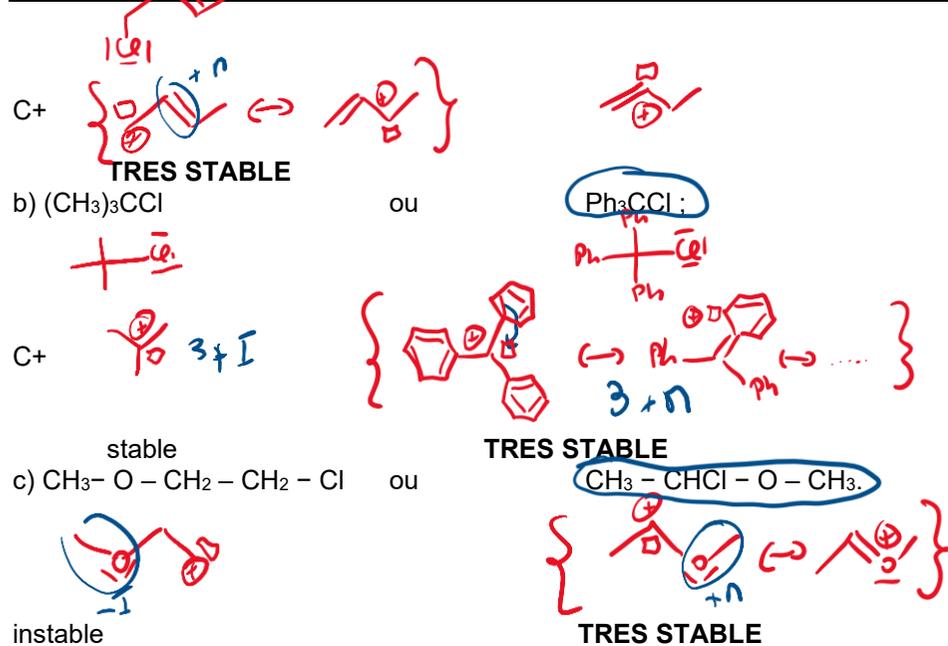


EXERCICE 5 :

1) Nucléophile : H_2O (hydrolysé) dans un solvant polaire et protique (H_2O), 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 ;

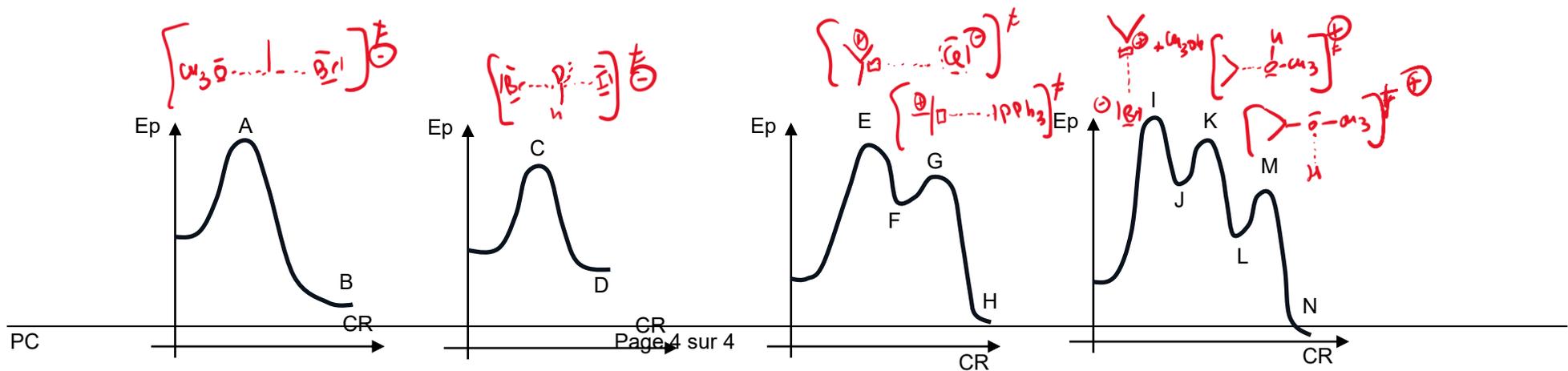
Correction TD S-2



instable

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) $\text{I}^- + \text{C}^+ \rightleftharpoons \text{I} \text{C}^+ \rightleftharpoons \text{I} \text{C}^+ + \text{PPh}_3 \rightleftharpoons \text{I} \text{C}^+ \text{PPh}_3$



C+ tertiaire sans effet +/- M \Rightarrow C+ très stable \Rightarrow **SN1 : profil 3**

b) $\text{Y} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Y} \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Y} + \text{Br}^-$

C+ 2ndaire stabilité moyenne mais bon Nu \Rightarrow **SN2 : profil 1 ou 2**

c) $\text{Y} + \text{O}_3^- \rightleftharpoons \text{Y} \text{O}_3^- \rightleftharpoons \text{Y} + \text{O}_3^-$

C+ 2ndaire stabilité moyenne mais Nu mauvais et protique \Rightarrow **SN1 \Rightarrow profil 4**
 ●●● : ne pas oublier l'étape de déprotonation !

d) $\text{Y} + \text{Br}^- \rightarrow \text{Y} \text{Br}^- \rightarrow \text{Y} + \text{Br}^-$

C+ primaire stabilité mauvaise \Rightarrow **SN2 \Rightarrow 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 CH_3O^- 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**