

Réactivité en chimie organique de sup

Révisions succinctes

Sommaire

I. Substitutions nucléophiles et β -élimination	2
1) Substitutions nucléophiles	2
2) β -élimination bimoléculaire	4
3) Compétition SN / β -E	5
4) SN et E sur les alcools.....	8
II. Les organomagnésiens : création de liaisons C-C	13
III. Réactions d'oxydoréduction.....	15
III.1. Oxydation des alcènes	15
III.2. Oxydation des alcools	16
III.3. Réduction des composés carbonylés par les hydrures métalliques	16
IV. Protection de groupe fonctionnel	18
IV.1. Protection des alcools.....	18
IV.2. Protection des diols	19
IV.3. Protection des cétones et aldéhydes	20

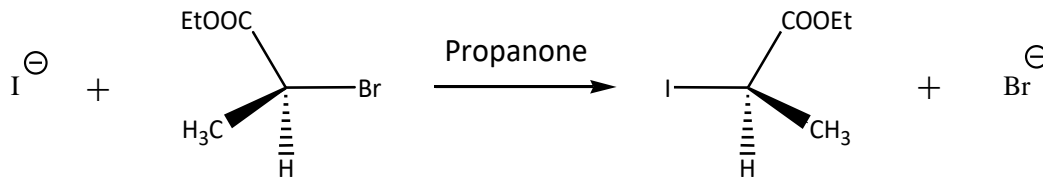
On admet que dans la grande majorité des cas, les réactions ont lieu sous contrôle cinétique, c'est-à-dire que le composé majoritairement formé est celui qui se forme le plus rapidement.

I. Substitutions nucléophiles et β -élimination

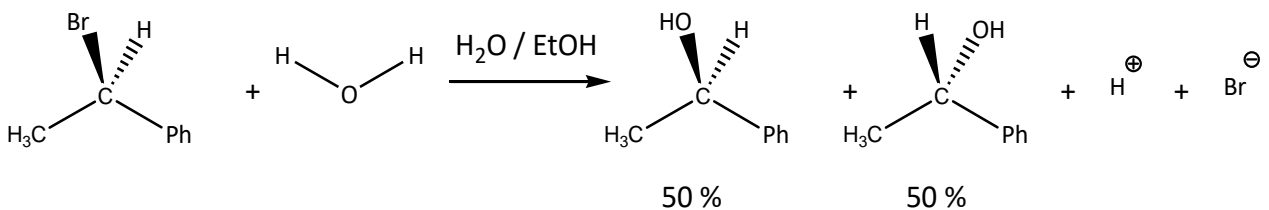
1) Substitutions nucléophiles

Préciser la nature (type de réaction et de mécanisme) et la sélectivité des réactions ci-dessous.

1) Indiquer en justifiant, quel est le mécanisme de la réaction ci-dessous. Préciser la loi de vitesse associée.

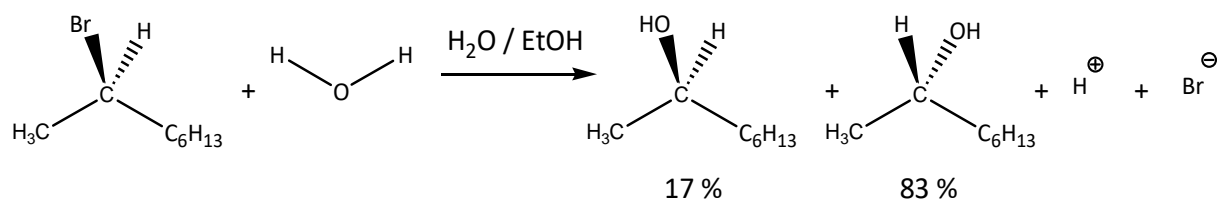


2) Indiquer en justifiant, quel est le mécanisme de la réaction ci-dessous. Préciser la loi de vitesse associée.



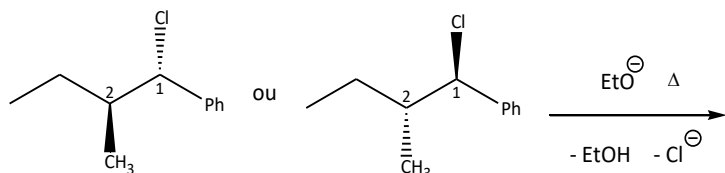
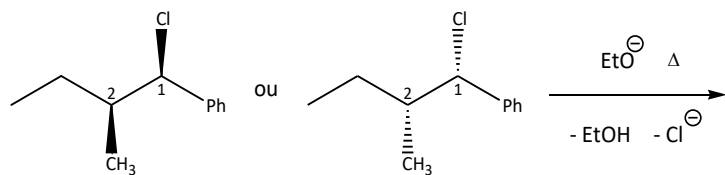


3) Dans l'exemple ci-dessous, quelle proportion des molécules réagit selon un mécanisme S_N2 ? Selon un mécanisme S_N1 ?



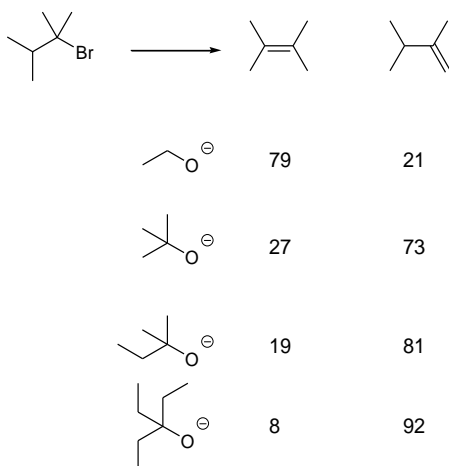
2) β -élimination bimoléculaire

- 4) En prenant soin de tenir compte de l'aspect stéréochimique, représenter le mécanisme réactionnel. Indiquer la structure des produits majoritairement obtenus à l'issue de ces réactions.



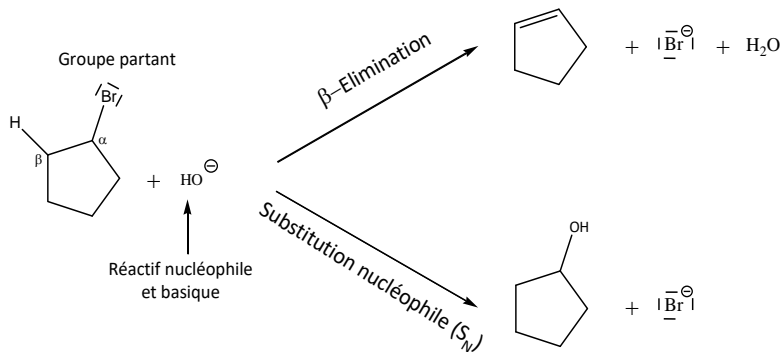
- 5) La réaction est-elle stéréosélective ? Est-elle stéréospécifique ?

6) Expliquer les résultats expérimentaux suivants.



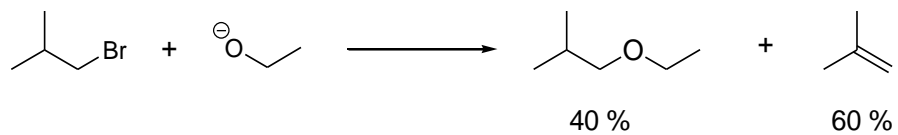
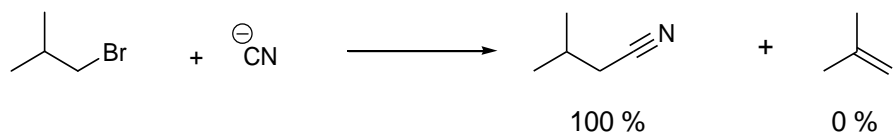
3) Compétition S_N/β -E

Dans le cas où le réactif est à la fois nucléophile et basique, comme les ions hydroxyde HO^- ou des ions alcoolate RO^- , il est possible d'observer des réactions de substitution nucléophile aussi bien que des réactions de β -élimination.



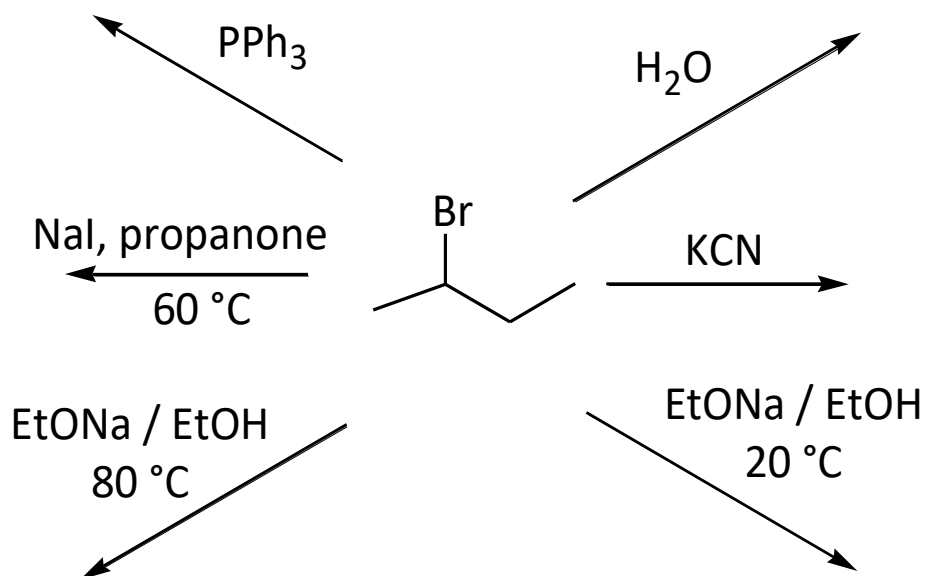
7) Dans le cas où les deux réactions sont possibles, quel paramètre physique permet d'influencer la compétition entre substitution nucléophile et β -élimination ? Expliquer.

8) Interpréter les résultats ci-dessous.



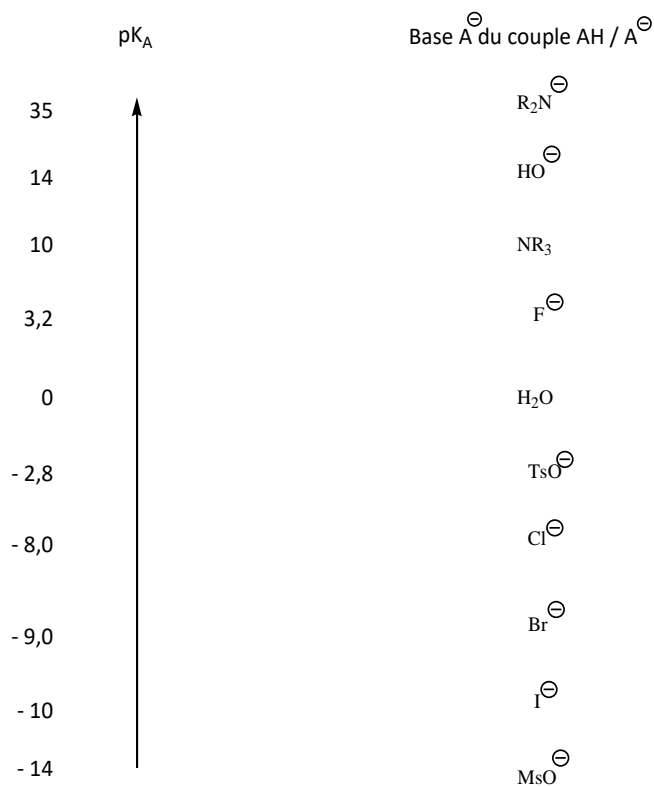
9) Donner deux exemples de base forte peu nucléophile, deux exemples de nucléophile peu basique, et deux exemples de nucléophiles basiques.

10) Dans chaque cas, indiquer la réaction la plus probable (S_N ou $\beta - E$) et la structure du produit majoritaire. Pour les S_N , la discussion de la compétition S_N1/S_N2 n'est pas attendue. On indique que la triphénylphosphine PPh_3 n'a pas de propriétés basiques.



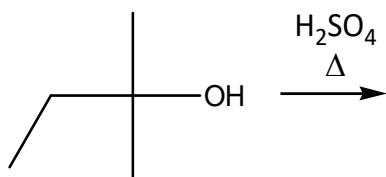
4) S_N et E sur les alcools

11) À propos de la nucléofugacité : Sur la figure suivante, indiquer quels sont les bons, moyens et mauvais groupements partant. En déduire deux méthodes d'activation du groupement alcool pour former un bon groupement partant.



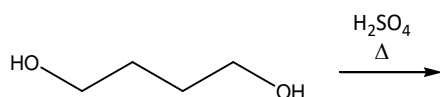
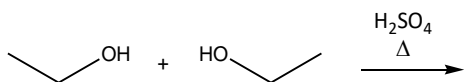
Synthèse d'alcène par déshydratation intramoléculaire d'alcool

12) Donner la structure du produit majoritairement obtenu. La réaction est-elle régiosélective ?



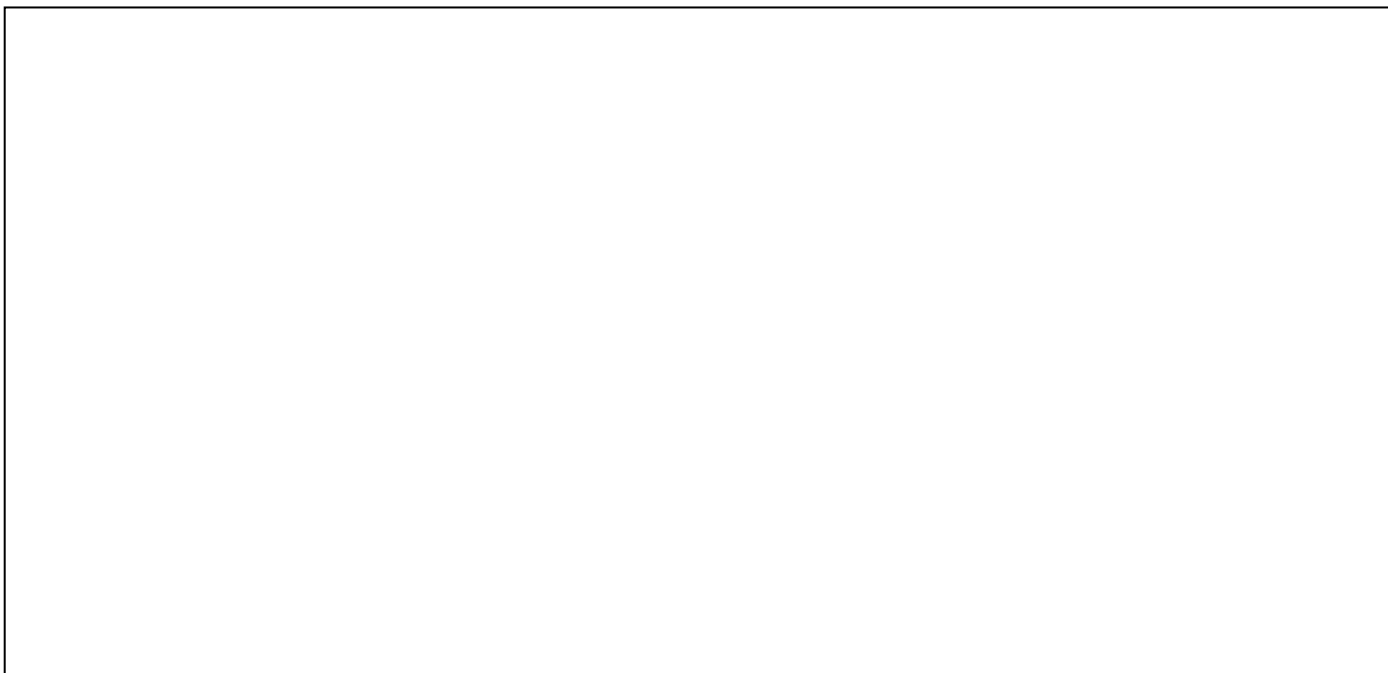
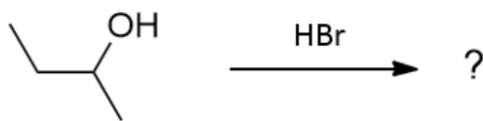
Synthèse d'éther-oxyde par déshydratation de deux fonctions alcools

13) Dans le premier cas, la déshydratation est intermoléculaire. Dans le second cas, elle est intramoléculaire. Indiquer la structure des produits.



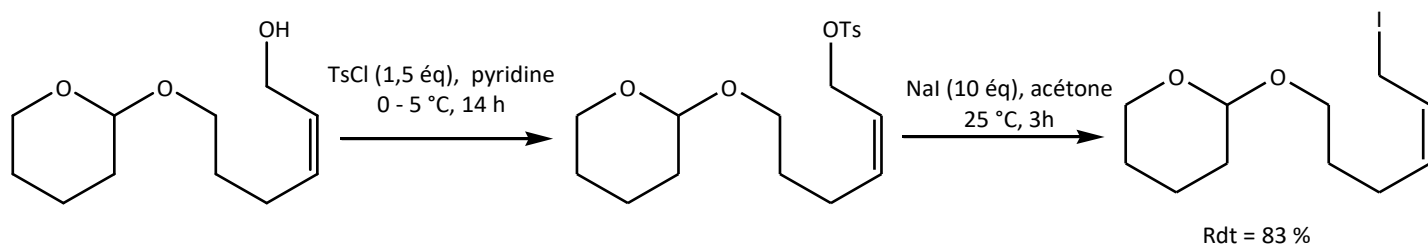
Synthèse d'halogénoalcane par action d'un hydracide (HCl, HBr ou HI)

14) Représenter le produit et le mécanisme de cette réaction.

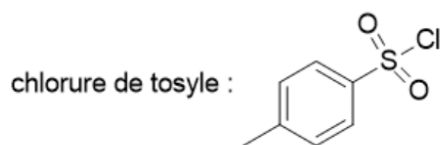


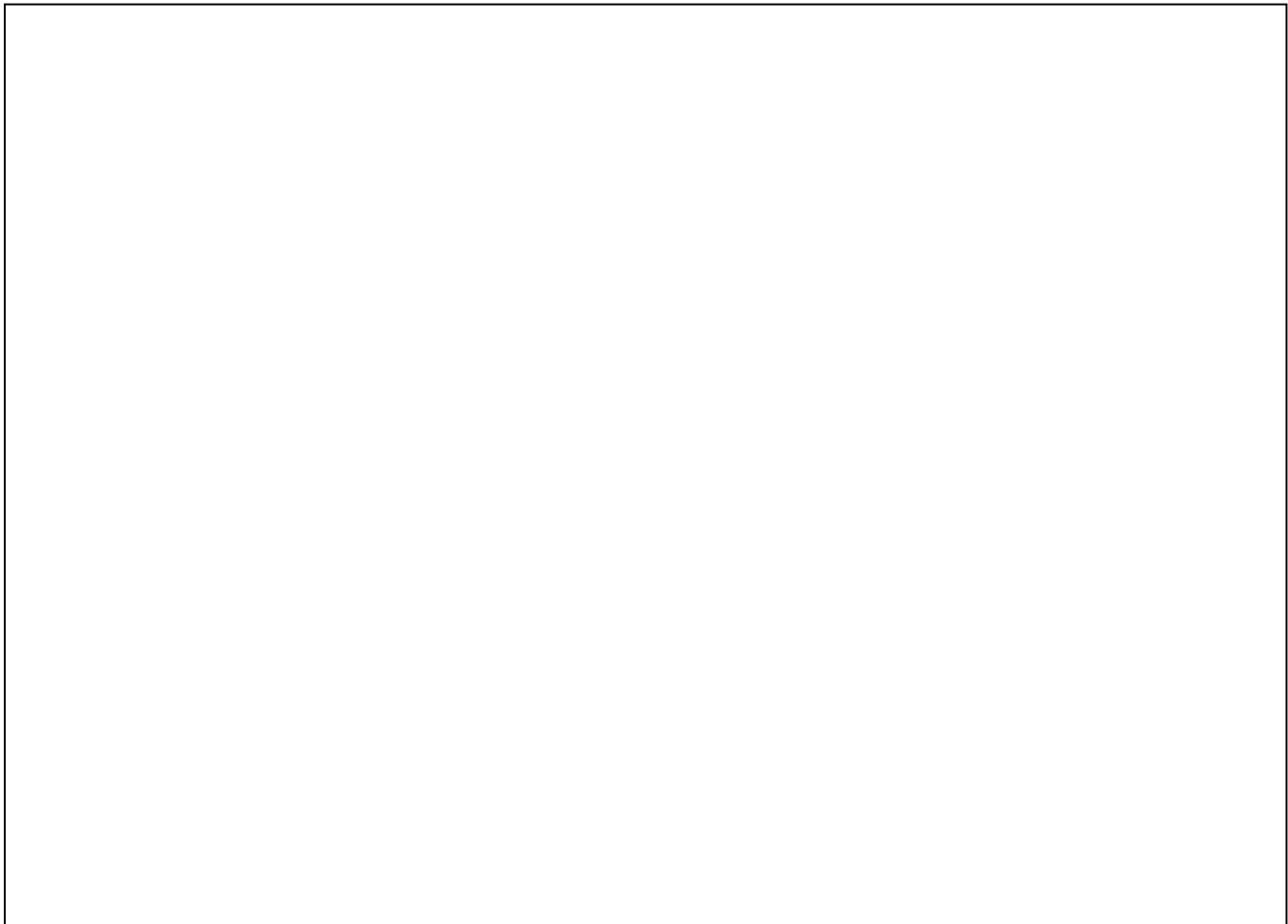
Passage par un ester sulfonique RSO₃R'

La synthèse réalisée ci-après ne fonctionne pas avec l'acide iodhydrique ... mais en passant par un ester sulfonique on y arrive sans trop de mal !

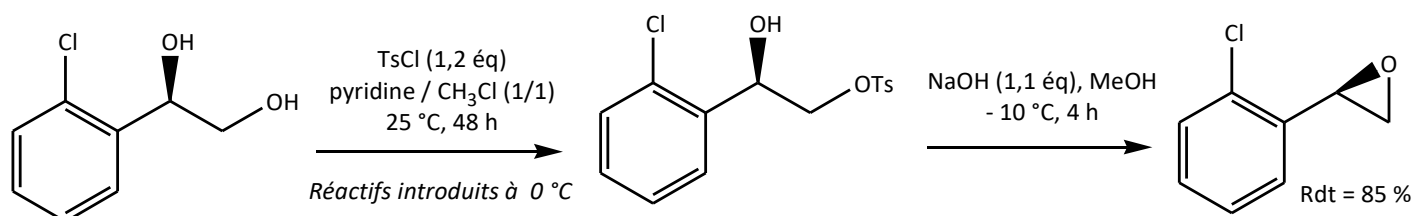


15) La structure du chlorure de tosyle est donnée ci-dessous. Représenter le mécanisme de la première réaction présentée ci-dessus. Quel est l'intérêt de cette étape, justifier précisément.





La réaction est très sensible à l'encombrement stérique, le chlorure de tosylé **TsCl** est donc sélectif des alcools **primaires**, comme le montre l'exemple suivant.

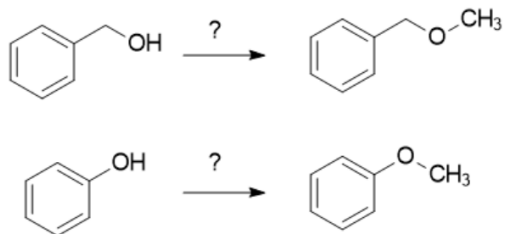


16) Représenter le mécanisme de la deuxième réaction.



Synthèse d'éther-oxyde par déshydratation de deux fonctions alcools

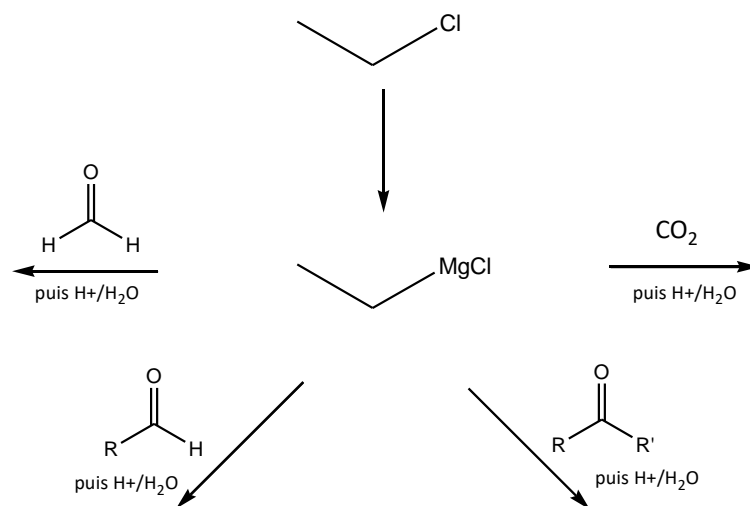
17) Proposer des conditions expérimentales précises pour réaliser les synthèses suivantes. Justifier.



II. Les organomagnésiens : création de liaisons C-C

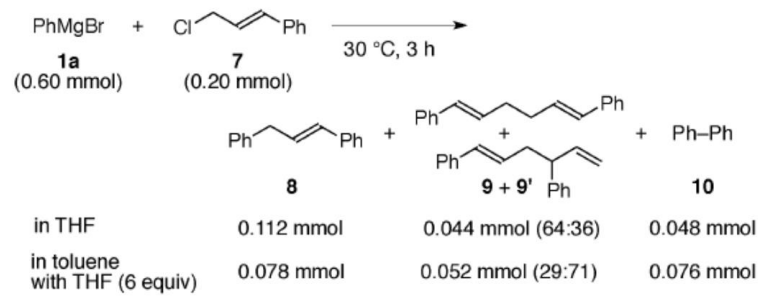
18) En termes de réactivité chimique, rappeler quelles sont les propriétés des organomagnésiens. Rappeler les précautions à prendre lors de la synthèse et de l'utilisation d'un organomagnésien mixte.

19) Compléter le schéma ci-dessous.



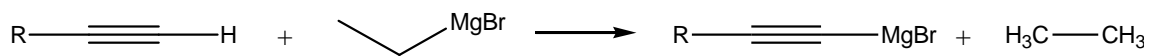
puis $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ = traitement par hydrolyse acide
légère, par exemple solution saturée de NH_4Cl

20) Expliquer la formation du produit **8**. Que pensez-vous de cette réaction ?



Cas particulier : préparation des organomagnésiens acétyléniques

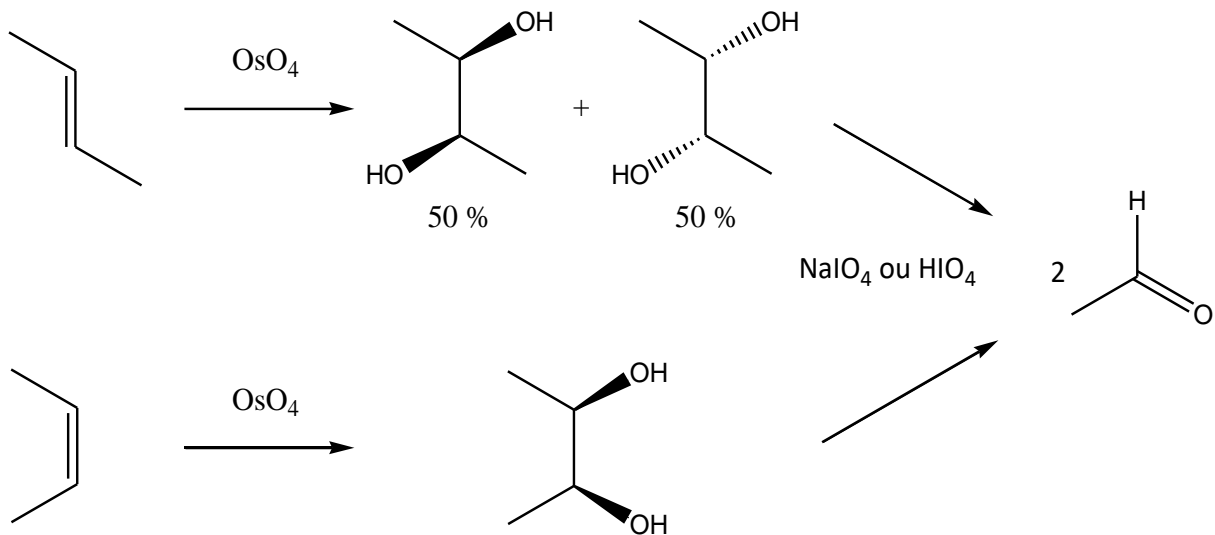
La synthèse des organomagnésiens acétyléniques est un cas particulier. Ceux-ci sont synthétisés à partir de l'alcyne vrai correspondant (on appelle alcyne vrai un alcyne dans lequel un carbone est lié à un hydrogène). La synthèse procède par réaction acido-basique entre l'alcyne vrai (acide de $pK_a \approx 25$) et un organomagnésien mixte (base de $pK_a \approx 50$).



III. Réactions d'oxydoréduction

III.1. Oxydation des alcènes

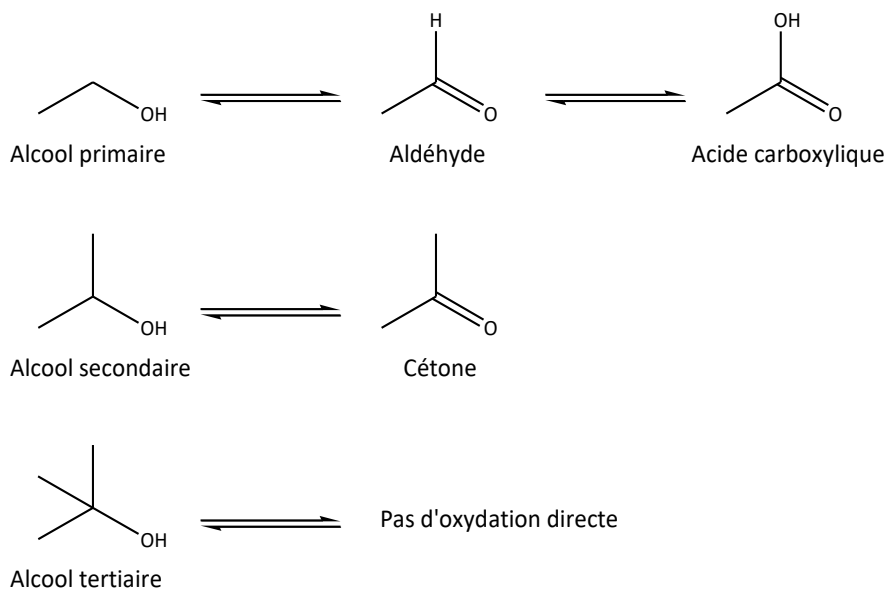
21) Indiquer les nombres d'oxydation des carbones fonctionnels dans toutes les molécules ci-dessous. En déduire la nature des réactions étudiées.



22) Commenter précisément la sélectivité de ces réactions.

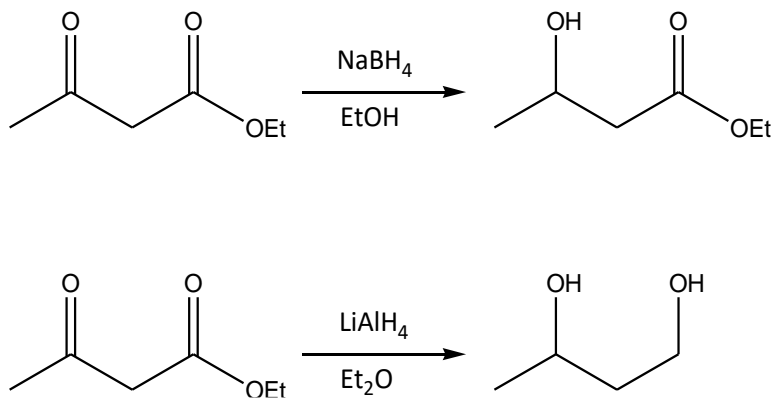
III.2. Oxydation des alcools

23) Indiquer les nombres d'oxydation des carbones fonctionnels dans toutes les molécules ci-dessous. En déduire la nature des réactions étudiées.



III.3. Réduction des composés carbonylés par les hydrures métalliques

24) Indiquer les nombres d'oxydation des carbones fonctionnels dans toutes les molécules ci-dessous. En déduire la nature des réactions étudiées.



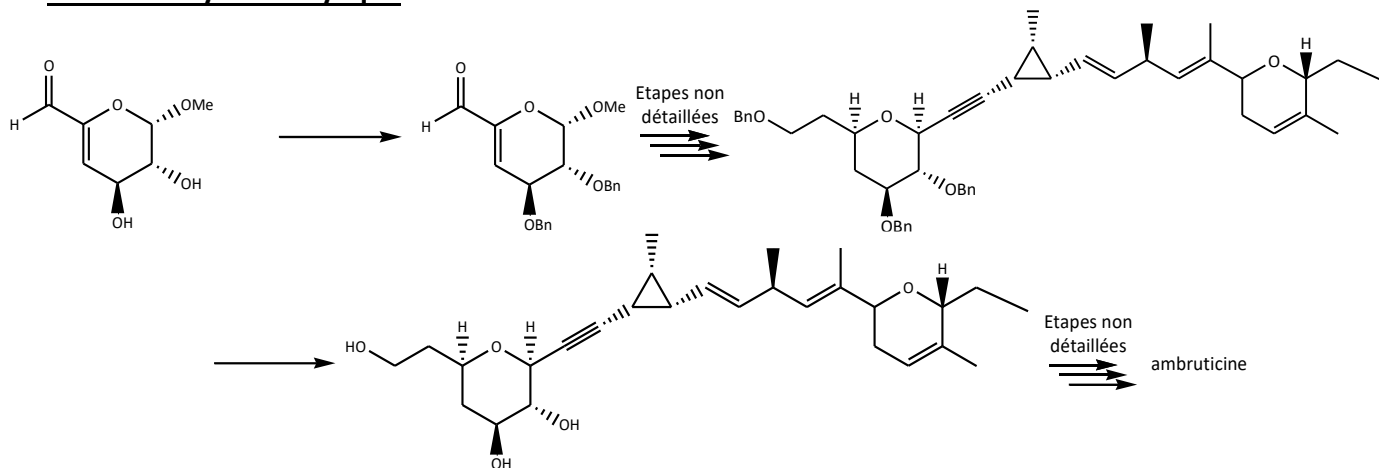
25) Commenter précisément la sélectivité de ces réactions. En utilisant les notions d'électrophile et de nucléophile, proposer une explication.

26) Proposer un mécanisme de la réduction d'une cétone par le tétrahydroborate de sodium NaBH_4 .

IV. Protection de groupe fonctionnel

IV.1. Protection des alcools

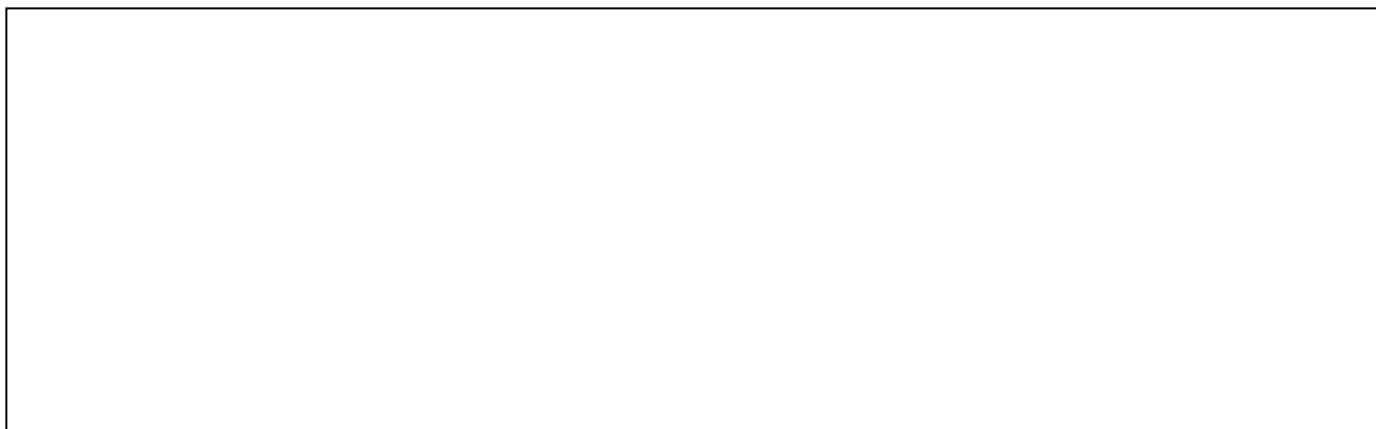
En éther-oxyde benzylique



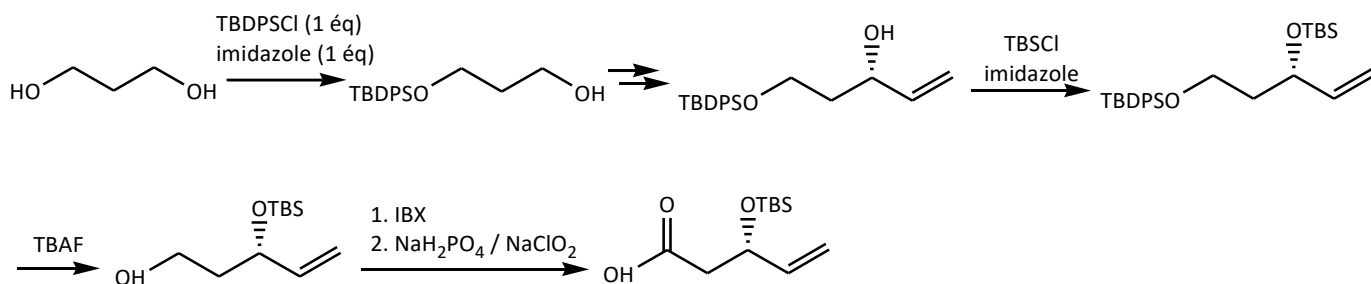
Le groupement benzyloxy noté Bn désigne le groupement $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

L'avantage de cet éther-oxyde est une déprotection dans des **conditions douces** ($P_{\text{H}_2} \sim 1$ bar et température ambiante). La déprotection est **sélective** puisqu'elle ne clive pas les éther-oxydes non benzyloxy.

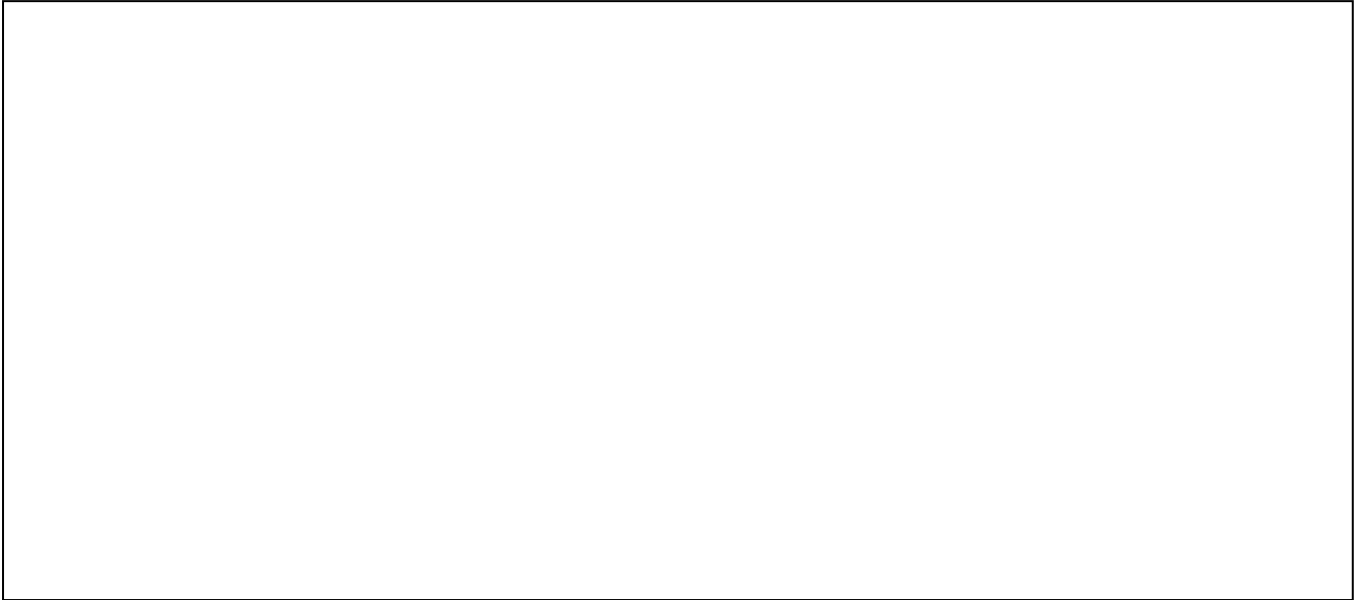
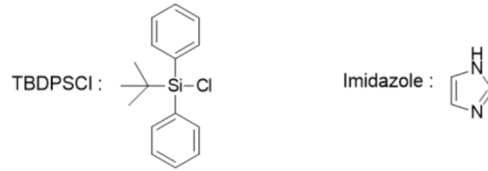
27) Proposer des conditions expérimentales précises pour réaliser la première transformation.



En éther silylé

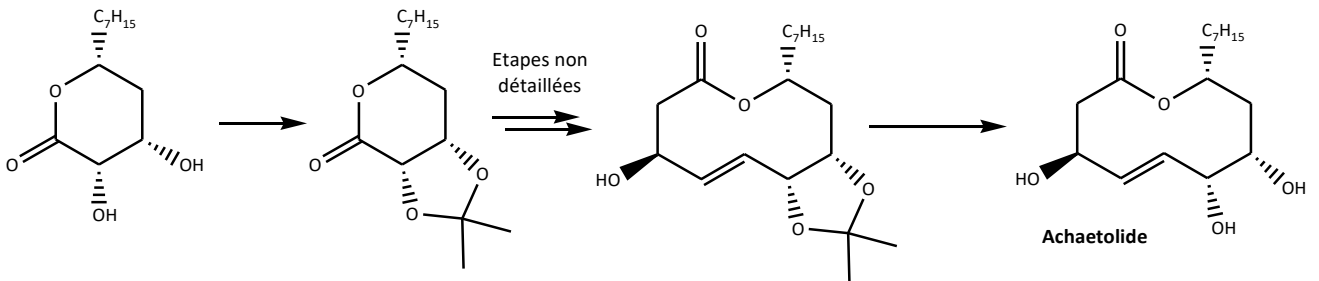


28) La structure du TBDPSCI et de l'imidazole sont indiquées ci-dessous. Proposer un mécanisme réactionnel pour la première étape de la synthèse.



IV.2. Protection des diols

29) Proposer des conditions expérimentales pour la première et la dernière transformation.



30) Représenter le mécanisme de l'une de ces deux transformations.



IV.3. Protection des cétones et aldéhydes

31) Proposer une séquence de réactions pour mener à bien cette synthèse. On précisera bien les conditions expérimentales et la structure des différents produits formés.

