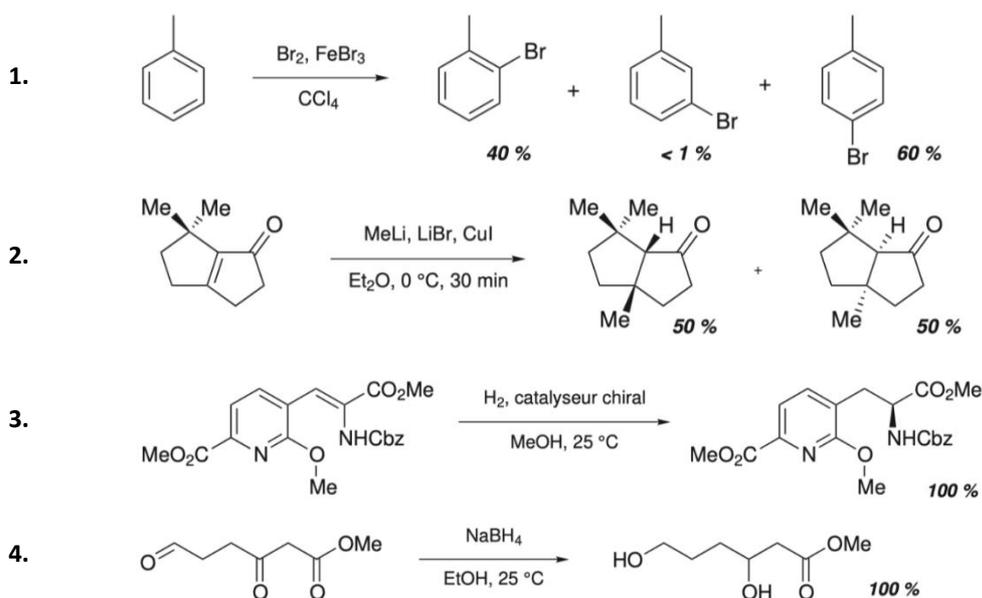




C31 – Approche classique de la réactivité en chimie organique

1. Identification d'une sélectivité

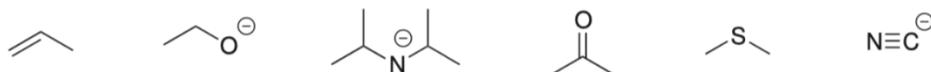
Identifier le type de sélectivité dans les transformations suivantes :



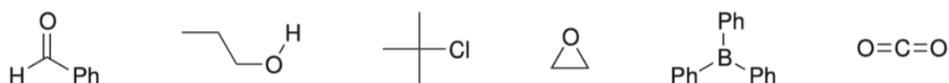
2. Réactivité et symbolisme dans le modèle classique (*)

Compléter les représentations avec lacunes électroniques et doublets non liants de manière à mettre en évidence :

1. le site nucléophile des entités chimiques suivantes :

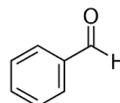
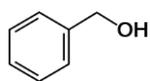


2. le site électrophile des entités chimiques suivantes :

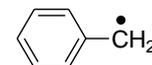
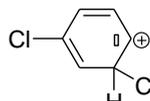
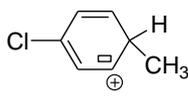
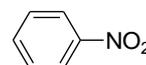
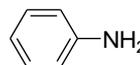
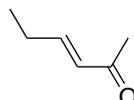
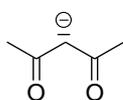
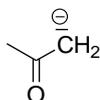


3. Délocalisation électronique (*)

1. Décompter les électrons délocalisés dans les molécules suivantes.

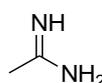
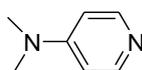


2. Ecrire les formules mésomères des structures suivantes :



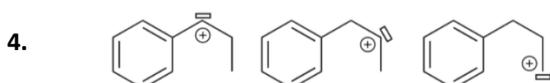
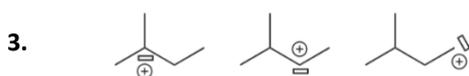
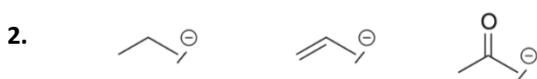
3. Décompter les électrons délocalisés dans les molécules suivantes. Déduire de l'écriture de formules mésomères, l'atome d'azote le plus nucléophile.

DMAP :



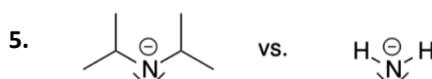
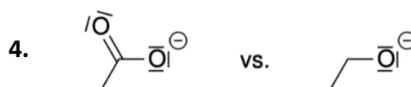
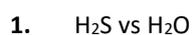
4. Stabilisation d'intermédiaires réactionnels (*)

Dans chacune des séries suivantes, classer les entités chimiques par ordre de stabilité décroissante.



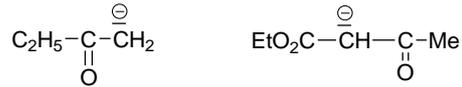
5. Nucléophilie comparée (*)

Dans les couples de réactifs proposés, identifier le réactif le plus nucléophile.

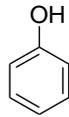


6. Modulation des propriétés acido-basiques (**)

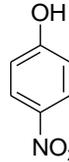
1. Attribuer les valeurs de pK_a 20 et 10 aux couples acide-base respectifs de ces des deux bases représentées.



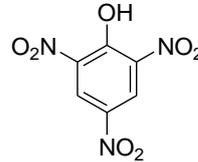
2. Justifier l'évolution des pK_a dans l'eau dans la série de phénols représentée ci-dessous.



$pK_a = 9,9$



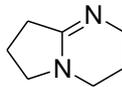
$pK_a = 7,2$



$pK_a = 0,7$

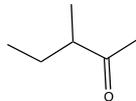
3. Attribuer les valeurs 3,0 et 4,5 aux pK_a des couples acide carboxylique/ion carboxylate de chacun des deux acides suivants : acide 2-hydroxybenzoïque et acide 4-hydroxybenzoïque.

4. La DBN, représentée ci-dessous, est à la fois acide et basique. Identifier le site le plus basique de la DBN. Identifier l'atome d'hydrogène le plus acide.

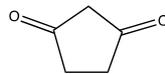


7. Identification d'atomes d'hydrogène labiles (*)

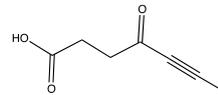
Identifier les éventuels atomes d'hydrogène labiles ($pK_a < 25$) des molécules suivantes :



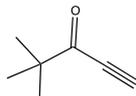
A



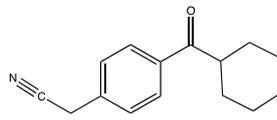
B



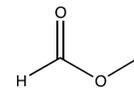
C



D



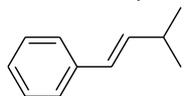
E



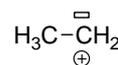
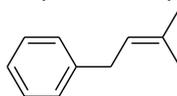
F

8. Comparaison de stabilisations (*)

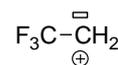
Identifier dans chacun des couples suivants l'espèce chimique la plus stabilisée :



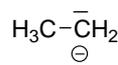
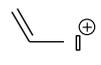
et



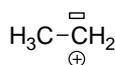
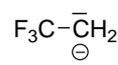
et



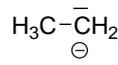
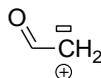
et



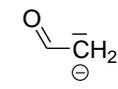
et



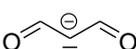
et



et



et



9. Hydrolyses par S_N1 (*)

L'expérience montre que les hydrolyses du 3-chloro-3-méthylpent-1-ène (**A**) et du 3-chloro-3-méthylpentane (**B**) dans un mélange eau-acétone sont de type S_N1.

1. Écrire les équations de ces réactions. Proposer une méthode expérimentale pour un suivi cinétique.
2. L'hydrolyse de (**A**) est plus facile que celle de (**B**). Justifier en appuyant votre réponse sur un profil réactionnel.
3. L'hydrolyse de (**A**) fournit deux alcools (**A**₁) majoritaire et (**A**₂) minoritaire. Justifier.
4. Quel isomère de A conduirait dans les mêmes conditions aux alcools (**A**₁) et (**A**₂) ?

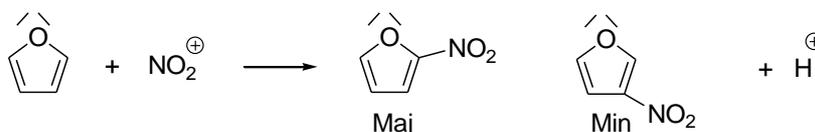
10. Élimination par un mécanisme réactionnel de type E2 (**)

On étudie la déshydrobromation du 2-bromo-2-méthylbutane (**A**) par action d'un alcoolate de potassium RO⁻ K⁺. Un mélange de deux alcènes est obtenu : **A**₁ le plus substitué et **A**₂ le moins substitué. Le mécanisme réactionnel est de type E2.

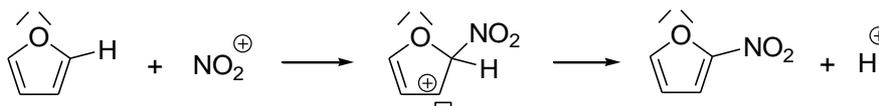
1. Écrire les mécanismes justifiant la formation de **A**₁ et **A**₂. Ces réactions donnent-elles lieu à la formation de plusieurs stéréoisomères des produits **A**₁ et **A**₂.
2. Avec le méthanolate de sodium, le mélange final contient 70 % de **A**₁ et 30 % de **A**₂, alors qu'avec le tertio-butylate de potassium, il contient 46 % de **A**₁ et 54 % de **A**₂. Justifier.

11. Nitration d'un composé aromatique (**)

On étudie les résultats de la réaction de nitration du furane, composé aromatique.



1. Le mécanisme est représenté ci-dessous. Le compléter avec le schéma de Lewis de l'ion NO₂⁺ et en faisant apparaître les flèches courbes modélisant les mouvements de doublets d'électrons.



Qualifier chacune des étapes (substitution, addition, élimination, oxydation, réduction, réaction acido-basique...). Identifier le rôle joué par le furane dans cette réaction.

2. Utilisation du postulat de Hammond.
 - a) Après avoir tracé un profil énergétique pour ce mécanisme, identifier l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme. Est-ce l'étape élémentaire durant laquelle se joue la régiosélectivité ?
 - b) À l'aide d'un raisonnement utilisant le postulat de Hammond, expliquer quel est le produit majoritaire attendu. Le résultat est-il cohérent avec celui conduit par l'approche orbitale ?