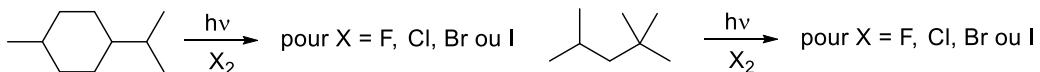


Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

Exercices - Séance n°5 - 21 mars 2025 - Solutions

Exercice 1 (11 points)

Quels sont les produits des réactions suivantes. Estimer leurs proportions. Indication: ces réactions sont faites en présence d'un large excès d'alkane, les multi-halogénations sont donc peu probables.



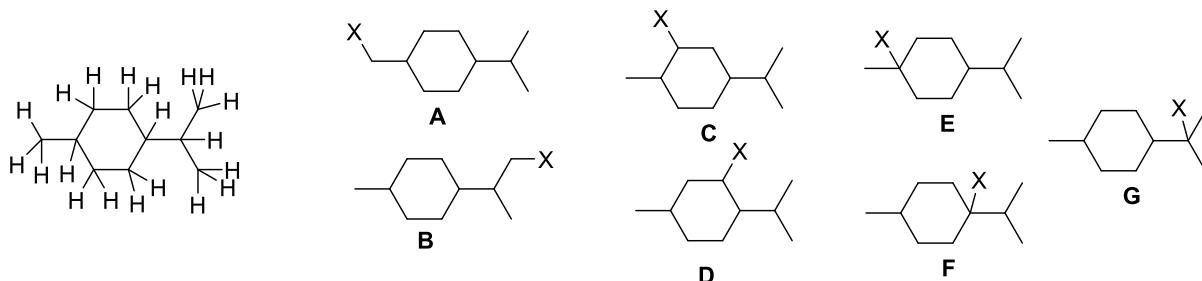
réactivité relative très approximative pour les différents halogènes:

F: primaire = secondaire = tertiaire: le résultat est statistique

Cl: primaire = 1, secondaire = 4, tertiaire = 5

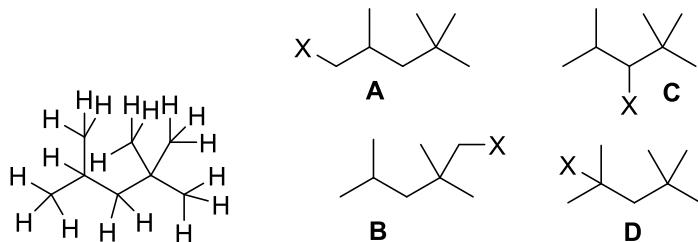
Br: primaire << secondaire << tertiaire

I: réactivité pas suffisante, pas de réaction



produits	nombre de H	réactivité relative				proportion			
		F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
A	3	1	1	0	0	15%	5%	0%	0%
B	6	1	1	0	0	30%	11%	0%	0%
C	4	1	4	0	0	20%	29%	0%	0%
D	4	1	4	0	0	20%	29%	0%	0%
E	1	1	5	1	0	5%	9%	33%	0%
F	1	1	5	1	0	5%	9%	33%	0%
G	1	1	5	1	0	5%	9%	33%	0%
total		20	56	3	0				(7 points)





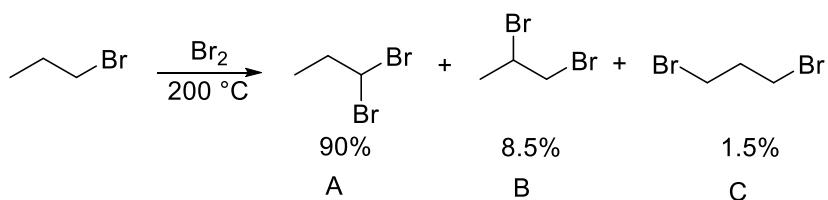
produits	nombre de H	réactivité relative				proportion			
		F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
A	6	1	1	0	0	33%	21%	0%	0%
B	9	1	1	0	0	50%	32%	0%	0%
C	2	1	4	0	0	11%	29%	0%	0%
D	1	1	5	1	0	6%	18%	100%	0%
total		18	28	1	0				

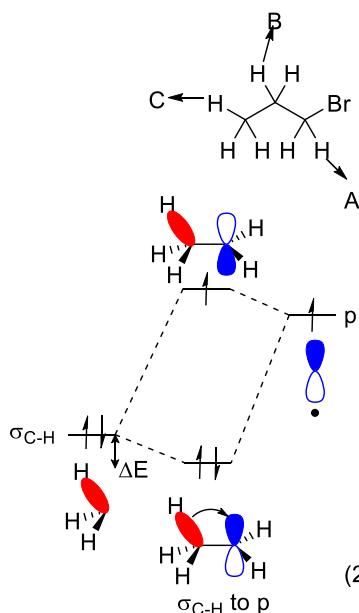
(4 points)

[barème: 1 points par produit: 0.5 point pour la structure et 0.5 point pour les proportions]

Exercice 2 (11 points)

Pour la bromination du 1-bromopropane ci-dessous, calculez la réactivité relative de chaque atome d'hydrogène. Rationalisez la réactivité observée en dessinant le profil d'énergie des réactions et des diagrammes d'orbitales pour justifier la stabilité relative des intermédiaires.

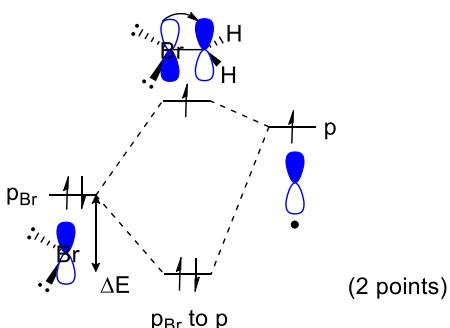




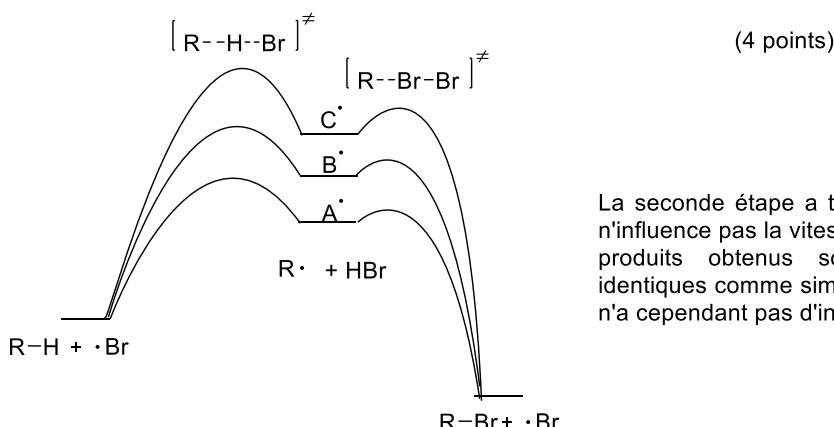
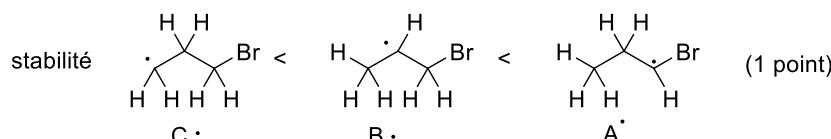
réactivité relative: C = 1

$$B = \frac{8.5/2}{1.5/3} = 8.5 \quad A = \frac{90/2}{1.5/3} = 90$$

(2 points)



hyperconjugation: radical secondaire plus stable que primaire

Délocalisation de la paire d'électronstabilisation par délocalisation,
plus forte que hyperconjugation

La seconde étape a très peu d'énergie d'activation et n'influence pas la vitesse de réaction. Les énergies des produits obtenus sont très proches, mais pas identiques comme simplifié ici. La stabilité des produits n'a cependant pas d'influence sur la sélectivité.

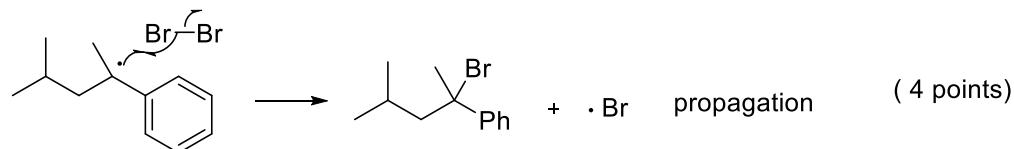
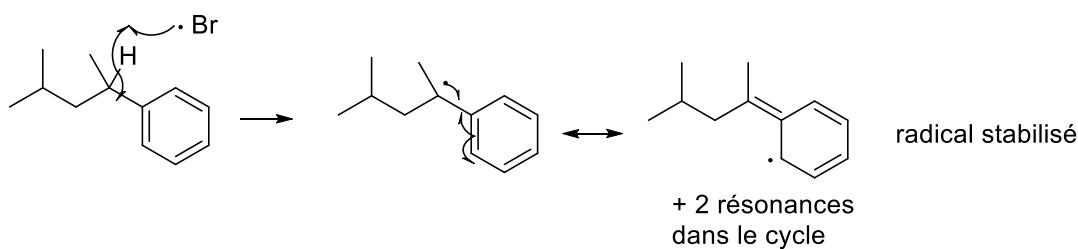
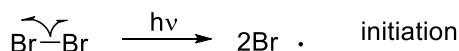
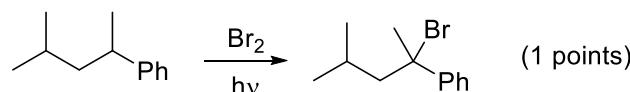
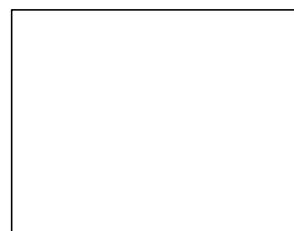
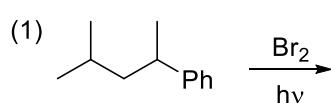
postulat de Hammond: comme l'abstraction de l'atome d'hydrogène est endothermique, la stabilisation du radical va accélérer la réaction

[Barème: 2 points pour la réactivité relative, 2 points pour l'hyperconjugation, 2 points pour la délocalisation de la paire d'électron, 1 point pour la conclusion sur la sélectivité des radicaux, 3 points pour les profils d'énergie et 1 point pour le postulat de Hammond]

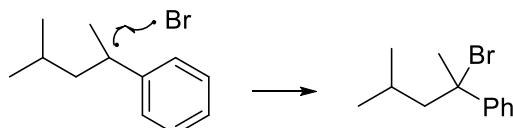
Exercice 3 (10 points)

Indiquer les produits obtenus sous les conditions suivantes et proposer un mécanisme pour les transformations. Justifier les sélectivités observées si nécessaire.

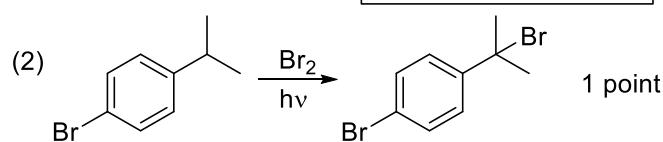
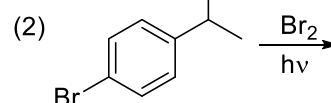


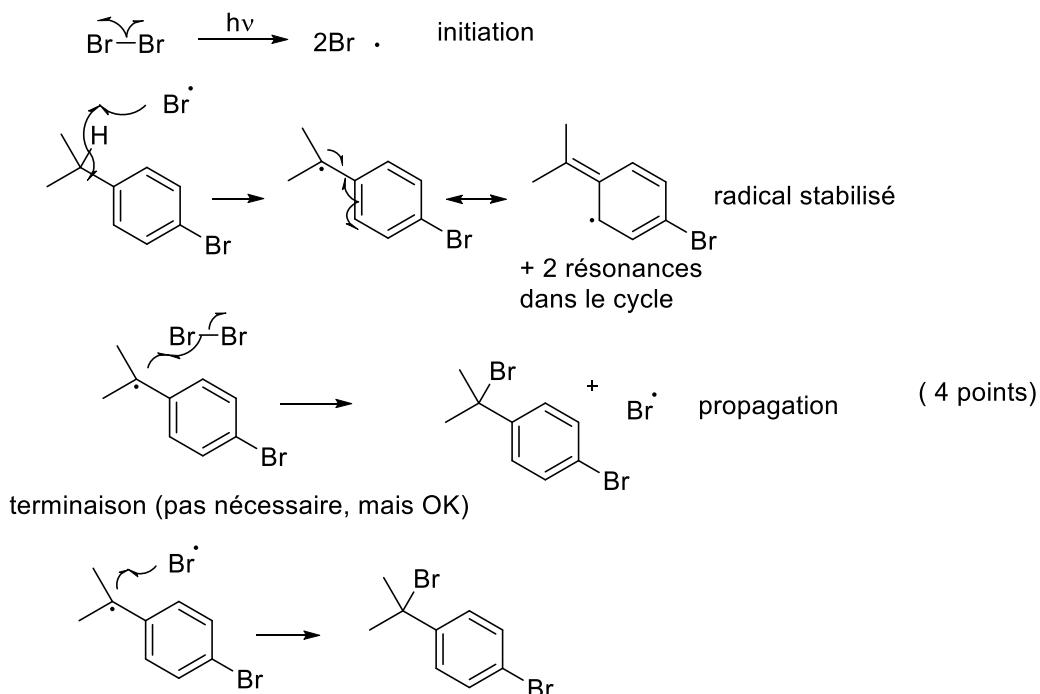


terminaison (pas nécessaire, mais OK)



[Barème: 1 point pour la solution, 1 point par étape du mécanisme, 1 point pour la structure de résonance. La formation du produit est déjà expliquée par l'étape de propagation, donc on a pas absolument besoin de décrire la terminaison]

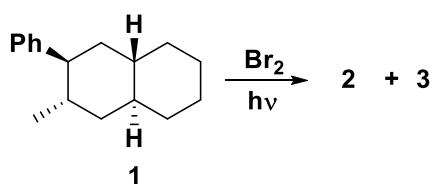




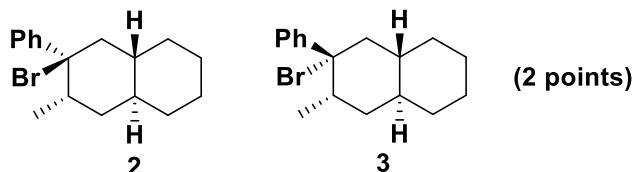
[Barème: 1 point pour la solution, 1 point par étape du mécanisme, 1 point pour la structure de résonance. La formation du produit est déjà expliquée par l'étape de propagation, donc on a pas absolument besoin de décrire la terminaison]

Exercice 4 (15 points)

- 1) Donner la structure des produits **2** et **3** et un mécanisme pour leur formation (7 points)
- 2) Dessiner la conformation la plus stable pour les produits **2** et **3**. Lequel des deux produits est le plus stable? (3 points)

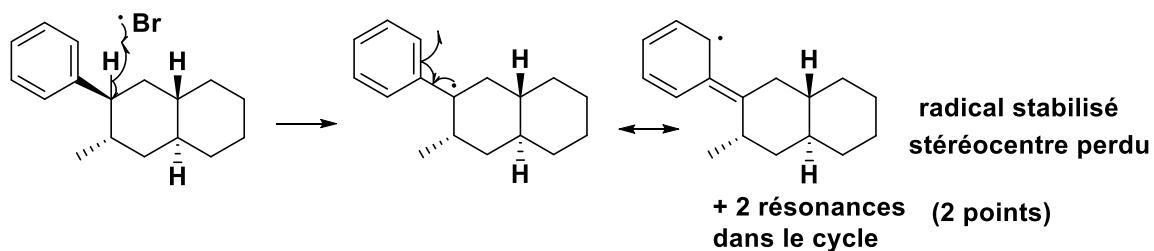


1)

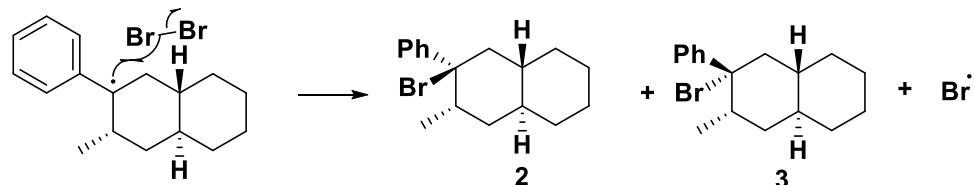


mécanisme:



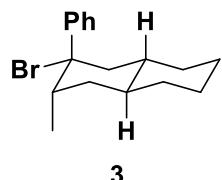
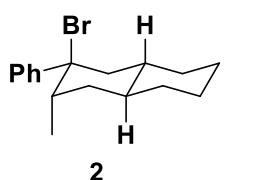


propagation (1 point)



attaque possible dessus ou dessous!
(1 point)

2)



2 plus stable: plus gros groupe Ph est équatorial
(3 points)

