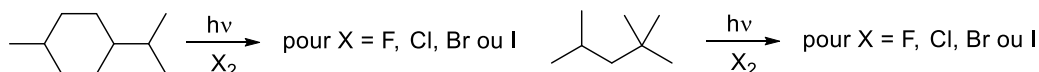


Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

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.



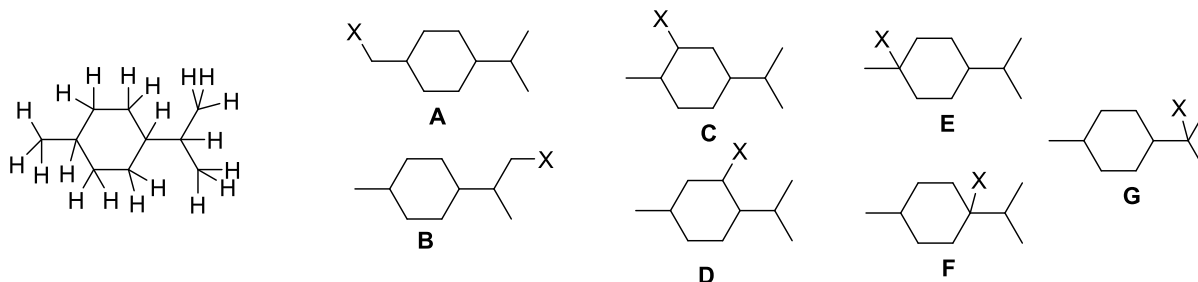
réactivité relative très approximative pour les différents halogènes:

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

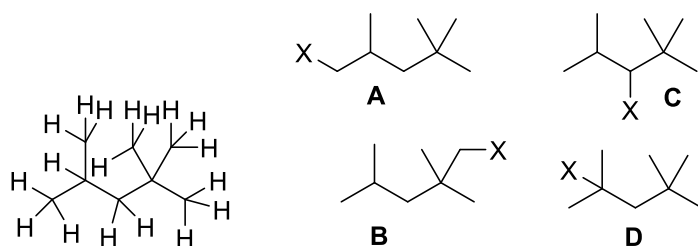
Cl: primaire = 1, secondaire = 4, tertiaire = 5

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)			



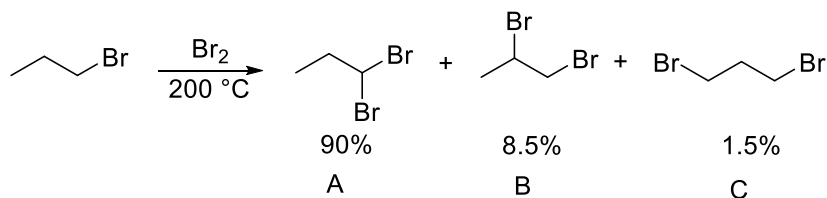
produits	nombre de H	réactivité relative				proportion			
		F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
A	6	1	1	0	0	33%	21%	0%	0%
B	9	1	1	0	0	50%	32%	0%	0%
C	2	1	4	0	0	11%	29%	0%	0%
D	1	1	5	1	0	6%	18%	100%	0%
total		18	28	1	0				

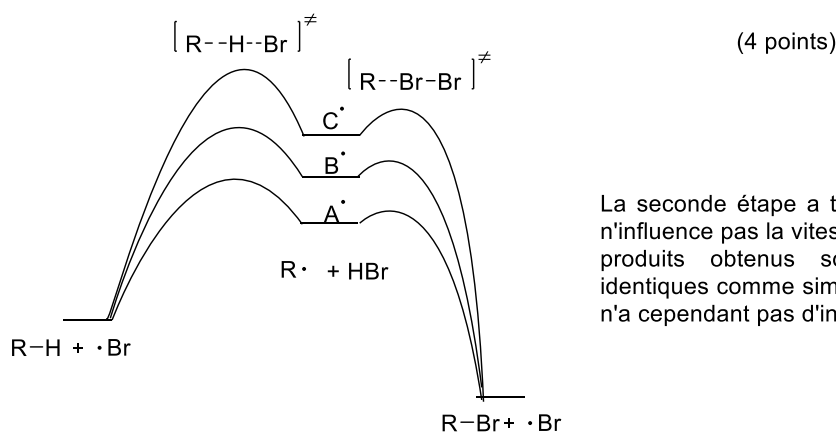
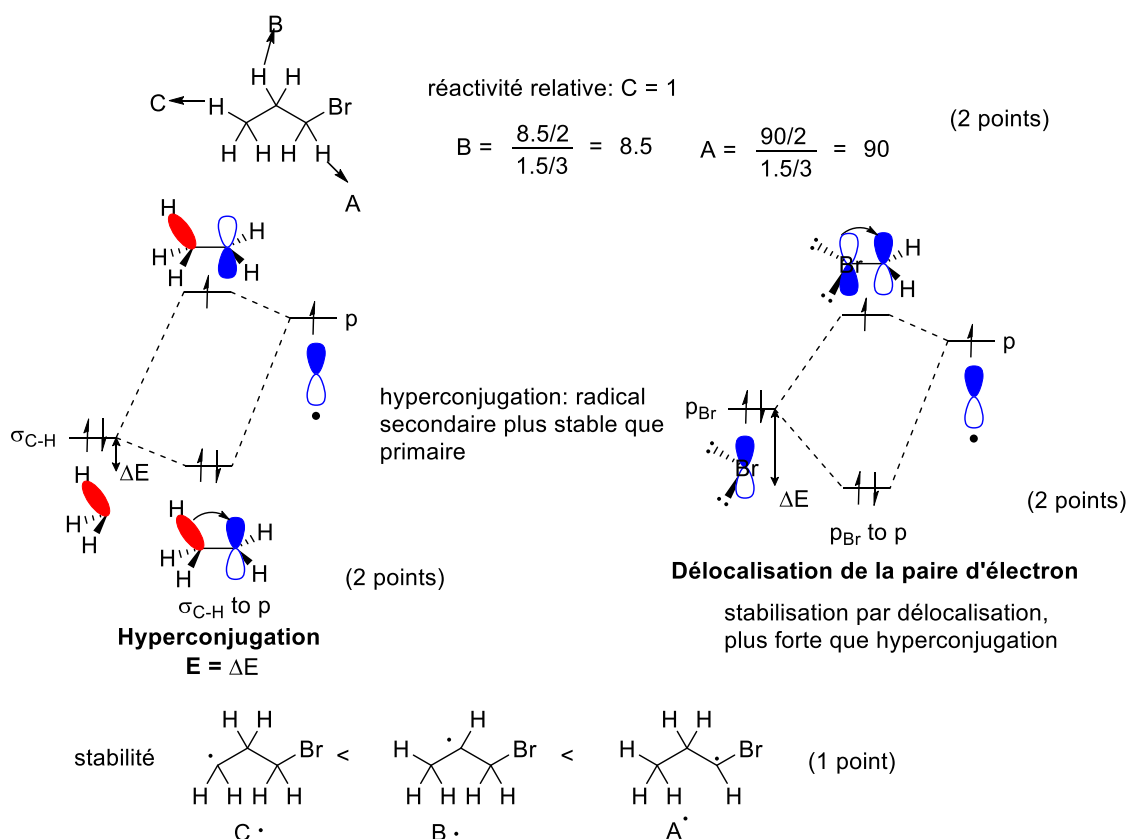
(4 points)

[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.





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

La réactivité relative s'obtient en mettant la position la moins réactive arbitrairement avec un réactivité de 1. La proportion de produits obtenue corrigée par le nombre d'atomes de même réactivité donne ensuite la réactivité relative.

Le résultat peut être expliqué par le postulat de Hammond: la réaction passant par le radical le plus stable sera plus rapide. Il y a deux interactions qui expliquent la stabilité des radicaux: des hyperconjugaisons entre les orbitales $\sigma\text{C-H}$, $\sigma\text{C-C}$ et $\sigma\text{C-Br}$ et l'orbital p du carbone qui contient le radical, et une résonance entre la paire d'électron du Br et l'orbital p du carbone. L'effet de stabilisation va dans l'ordre de l'énergie des orbitales pleines: plus l'énergie est élevée, plus la différence d'énergie avec l'orbital p du carbone est petite, plus la stabilisation est forte. On a donc hyperconjugaison $\sigma\text{C-Br} < \sigma\text{C-C} < \sigma\text{C-H} \ll$ résonance avec Br. La stabilité des intermédiaires peut ensuite être déduite en additionnant ces effets:

A; résonance Br (effet dominant), Hyperconjugaisons: 2x $\sigma\text{C-H}$, 1x $\sigma\text{C-C}$

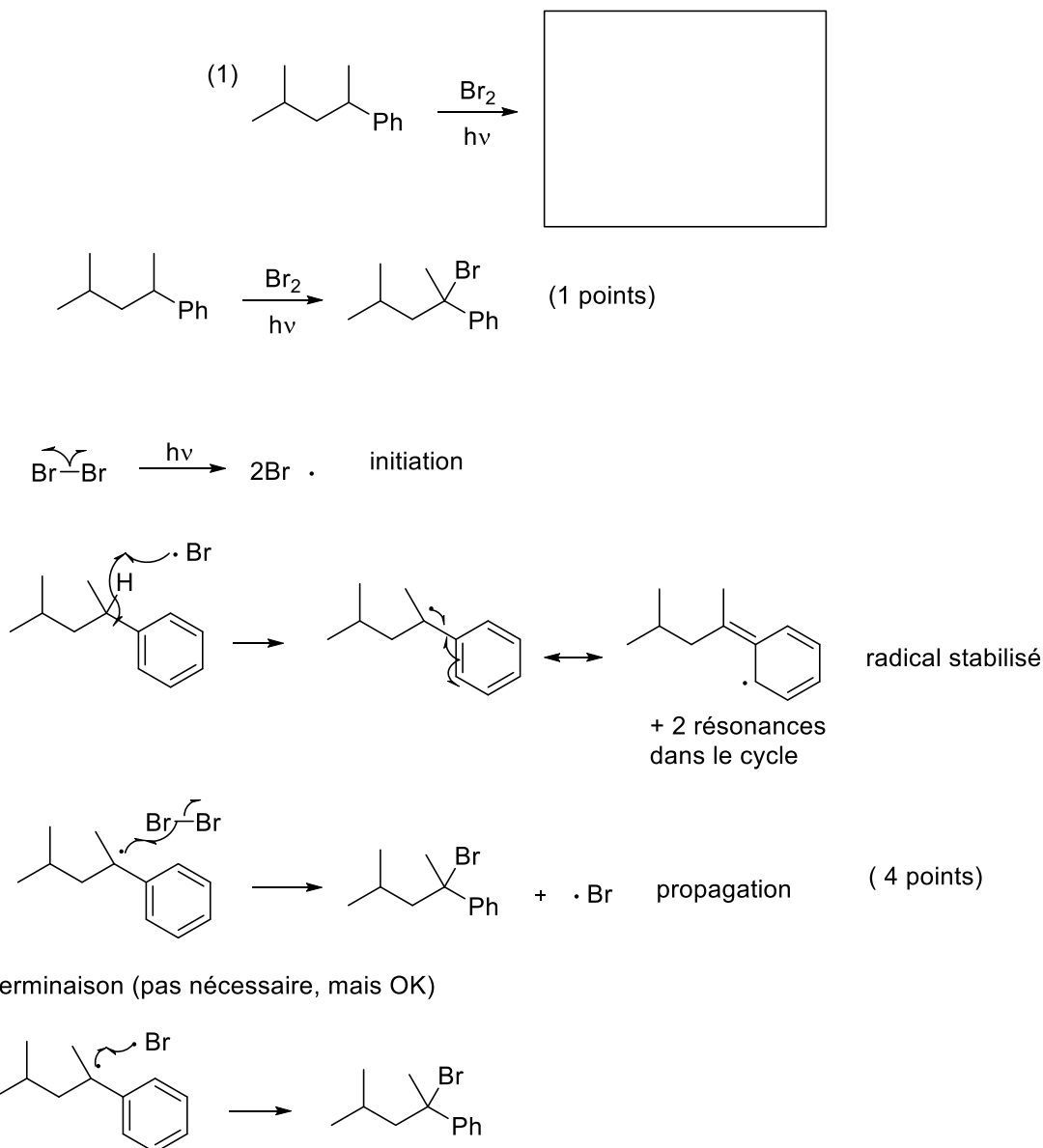
B: Hyperconjugaisons: 5x $\sigma\text{C-H}$, 1x $\sigma\text{C-Br}$

C: Hyperconjugaisons: 2x $\sigma\text{C-H}$, 1x $\sigma\text{C-C}$

[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.



Pour cette exercice, il faut d'abord analyser les conditions de réactions: L'irradiation de la liaison faible Br-Br va générer un radical de brome. Le radical de brome peut avoir 2 types de réactivité: abstraction d'un hydrogène pour former un radical sur le carbone ou addition sur une double liaison. Dans cette molécule, les double liaisons sont stabilisées très fortement dans une structure cyclique conjuguée (cycle benzène): elle ne réagissent donc pas et l'abstraction d'un hydrogène est favorisée.

Pour déterminer la position qui réagit, le postulat de Hammond nous dit que c'est celle qui formera le radical le plus stable. Pour la stabilité des radicaux on a comme facteur.

1) Hybridisation du carbone: La stabilisation est: $sp^3 > sp^2 > sp$ (donc les C-H sur le benzène ne réagissent pas car sp^2)

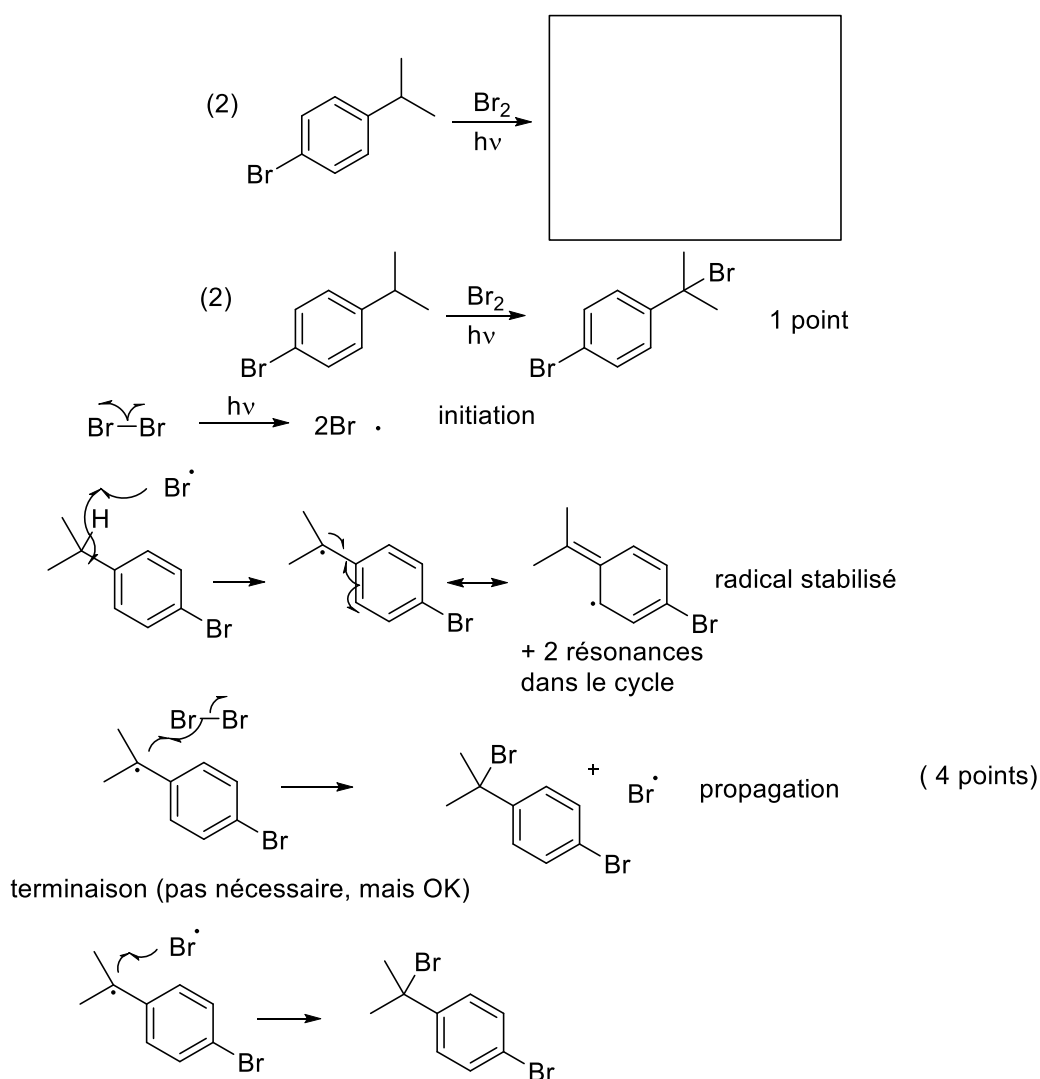
2) Hyperconjugaison: Stabilisation: position tertiaire > position secondaire > position primaire

3) Résonance: les radicaux peuvent être fortement stabilisés par résonance (effet dominant)

Dans cette molécule, on a deux positions tertiaires sp^3 , mais une seule est benzylique, permettant une stabilisation du radical par résonance. C'est donc le radical benzylique qui est formé.

Dans la dernière étape de propagation, le radical benzylique réagit avec Br_2 pour régénérer un radical de brome.

[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]



Pour cette exercice, il faut d'abord analyser les conditions de réactions: L'irradiation de la liaison faible $Br-Br$ va générer un radical de brome. Le radical de brome peut avoir 2 types de réactivité: abstraction d'un hydrogène pour former un radical sur le carbone ou addition sur une double liaison. Dans cette molécule, les double liaisons sont stabilisées très fortement dans une structure cyclique conjuguée (cycle benzène): elle ne réagissent donc pas et l'abstraction d'un hydrogène est favorisée.

Pour déterminer la position qui réagit, le postulat de Hammond nous dit que c'est celle qui formera le radical le plus stable. Pour la stabilité des radicaux on a comme facteur.

1) Hybridisation du carbone: La stabilisation est: $sp^3 > sp^2 > sp$ (donc les C-H sur le benzène ne réagissent pas car sp^2)

2) Hyperconjugaison: Stabilisation: position tertiaire > position secondaire > position primaire

3) Résonance: les radicaux peuvent être fortement stabilisés par résonance (effet dominant)

Dans cette molécule, on a une seule position tertiaire sp^3 , qui est également benzylique, permettant une stabilisation du radical par résonance. C'est donc le radical benzylique qui est formé.

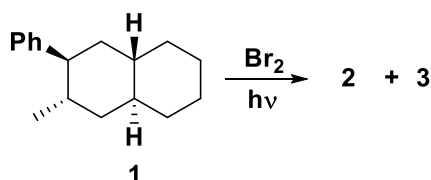
Dans la dernière étape de propagation, le radical benzylique réagit avec Br_2 pour régénérer un radical de brome.

[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]

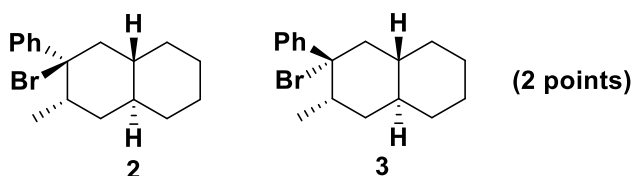
Exercice 4 (15 points)

1) Donner la structure des produits **2** et **3** et un mécanisme pour leur formation (7 points)

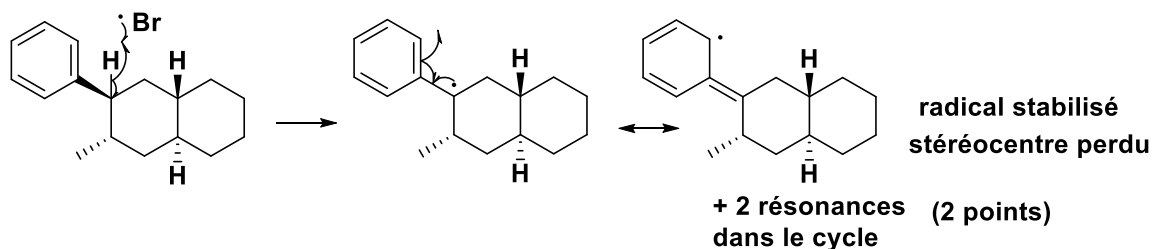
2) Dessiner la conformation la plus stable pour les produits **2** et **3**. Lequel des deux produits est le plus stable? (3 points)



1)

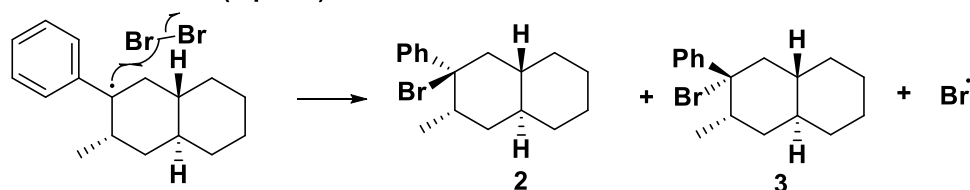


mécanisme:



propagation

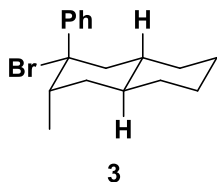
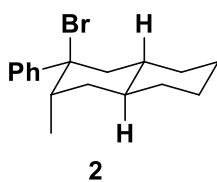
(1 point)



attaque possible dessus ou dessous!

(1 point)

2)



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

Pour cette exercice, il faut d'abord analyser les conditions de réactions: L'irradiation de la liaison faible Br-Br va générer un radical de brome. Le radical de brome peut avoir 2 types de réactivité: abstraction d'un hydrogène pour former un radical sur le carbone ou addition sur une double liaison. Dans cette molécule, les double liaisons sont stabilisées très fortement dans une structure cyclique conjuguée (cycle benzène): elle ne réagissent donc pas et l'abstraction d'un hydrogène est favorisée.

Pour déterminer la position qui réagit, le postulat de Hammond nous dit que c'est celle qui formera le radical le plus stable. Pour la stabilité des radicaux on a comme facteur.

1) Hybridisation du carbone: La stabilisation est: $sp^3 > sp^2 > sp$ (donc les C-H sur le benzène ne réagissent pas car sp^2)

2) Hyperconjugaison: Stabilisation: position tertiaire > position secondaire > position primaire

3) Résonance: les radicaux peuvent être fortement stabilisés par résonance (effet dominant)

Dans cette molécule, on a 4 positions tertiaires sp^3 , mais une seule est benzylique, permettant une stabilisation du radical par résonance. C'est donc le radical benzylique qui est formé.

Dans la dernière étape de propagation, le radical benzylique réagit avec Br_2 pour régénérer un radical de brome. Dans cette étape, le brome peut attaquer dessus ou dessous le cycle, conduisant à la formation de deux diastéréoisomères.

Pour dessiner les deux molécules, il est conseillé de d'abord dessiner un cyclohexane correctement, puis rajouter le second adjacent. Comme le deux hydrogènes sont de côtés opposés, il y a une seule conformation possible (*trans*-décaline). A la fin, on peut rajouter les substituants en respectant la stéréochimie (au-dessus ou en-dessous du cycle). La stéréochimie détermine alors si le substituant est équatorial ou axial. Le groupe phényle est plus gros que le brome. Il est donc plus favorable d'avoir le groupe phényle en équatorial pour limiter les interactions 1,3-diaxiales.