

Questions , 19/11/2018, Pr.Azoulay

Q1 : Vous avez dit en cours que la Di-hydrogénation des alcènes était stéréosélective. Cependant, ne pensez-vous pas qu'elle serait plutôt stéréospécifique, pour rester en accord avec la SDR de l'année dernière, et du fait que l'utilisation d'une catalyse hétérogène contraint l'addition en Syn des deux hydrogènes ?

Même question de la di-hydrogénation des alcynes, vous dites que la réaction est stéréosélective, là encore n'est-ce pas plus stéréospécifique ?

R1 : c'est bien stéréosélective

STÉRÉOSPÉCIFIQUE

(Réaction –)

Concerne les réactions dont le substrat et/ou le produit possèdent des stéréoisomères. Réaction dans laquelle un substrat de configuration déterminée et unique est transformé en un produit de configuration déterminée et unique

STÉRÉOSÉLECTIVE

(Réaction –)

Concerne les réactions dont le substrat et/ou le produit possèdent des stéréoisomères. Réaction dans laquelle un substrat de configuration donnée et unique est transformé en un mélange des stéréoisomères du produit, en quantités inégales (un stéréoisomère « dominant »).

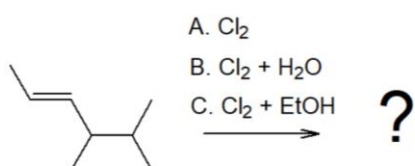
une réaction stéréospécifique est toujours stéréosélective mais l'inverse n'est pas vrai

Q2 : La formation des époxydes à partir d'un alcène et d'un peracide est dite stéréosélective, alors que l'on obtient un mélange racémique. Pouvez-vous revenir sur l'explication de ce phénomène ? Cette partie est un peu floue, aussi bien pour nous que pour les élèves. Nous aurions eu tendance à dire qu'elle est stéréosélective du fait que suivant l'attaque au-dessus ou en dessous de l'alcène, l'un était plus stable que l'autre (question d'encombrement), et que l'on aurait non pas un mélange racémique, mais un mélange de diastéréoisomères.

R2 : les ouvrages ne sont pas tous d'accord en bref aucune question sur la stéréosélectivité ou spécificité à l'examen

Q3 : Vous dites que lors d'une addition de di-iode sur un alcène, la réaction était incomplète. Que voulez-vous dire par incomplète ? De plus, en corrigeant l'un de nos sujets, vous nous avez fait la remarque en rouge ci-dessous. L'addition de di-halogène ne se ferait qu'avec du Br₂ ? (Ou est-ce ce que l'on doit retenir à notre niveau, cette remarque cachant un mécanisme beaucoup plus complexe ?)

QCM 14 : On s'intéresse à la réaction suivante. Indiquez la ou les proposition(s) exacte(s) :



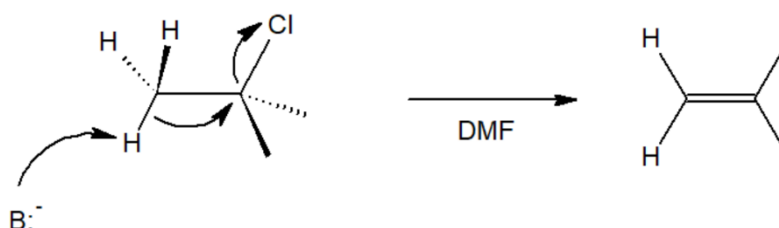
Attention l'addition d'autre nucléophile ne fonctionne qu'avec Br₂ et non Cl₂

- A) Si on utilise le milieu A, on aura une réaction incomplète.
B) Si on utilise le milieu B, on aura formation d'un halogéno-alcool.
C) Si on utilise le milieu C, on aura formation d'un halogéno-éther.
D) Si on remplace le milieu A par du Br₂, on aura un ion intermédiaire bromo-ponté.
E) Les réponses A, B, C et D sont fausses.

R3 : incomplète = réaction peu déplacée vers les produits

Non ce que je voulais dire c'est que vous ne pouvez avoir que Br₂+H₂O ou Br₂+EtOH et non Cl₂ ou I₂ à la place de Br₂ dans ces réactions cela marche pas

Q4 : Lorsque l'on réalise une élimination de type 2, avec un carbone primaire en alpha (possédant du coup 3 hydrogènes), considère-t-on toujours l'E2 comme stéréospécifique ? Exemple ci-dessous :

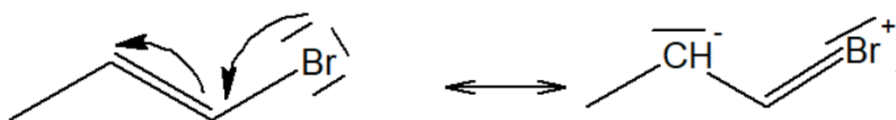


R4 : oui caractéristique propre à l'E2

Q5 : Dans le cours, on voit que les groupements en position Cis / Trans se trouvent dans un cycle. Parle-t-on de Cis/trans uniquement dans un Cycle, ou cela est possible dans une chaîne carbonée ?

R5 : les deux

Q6 : Les Doublets non liants des halogènes peuvent-ils être impliqués dans un effet mésomère ? Par exemple, est-ce que la délocalisation ci-dessous est tout à fait possible ? Moi et ma co-tutrice ne sommes pas sûrs, car certaines sources disent que oui, d'autres disent que non, nous nous en remettons donc à votre avis.



R6 : oui

Q7 : Vous avez dit en cours que les valeurs du pKa dans l'eau sont comprises entre 0 et 14. Nous pensons moi et ma co-tutrice qu'il s'agit du pH, est-ce un lapsus de votre part, ou une incompréhension de la notre ?

R7 : exact lapsus

Q8 : Nous sommes désolé de vous reparler encore une fois de ces notions de stéréosélectivité et spécificité, mais en cours, vous avez corrigé la SN2 selon la SDR de l'année dernière, mais visiblement pas les éliminations. Du coup, pour être sûr, pouvez vous confirmer les affirmations suivantes :

- **SN2 :** Stéréospécifique (mais pas stéréosélective)

- **SN1 :** Non stéréosélective et non stéréospécifique

- **E1 :** Stéréospécifique (mais pas stéréosélective), et régiosélective

- **E2** : Stéréosélective, et régiosélective. stereospecifique

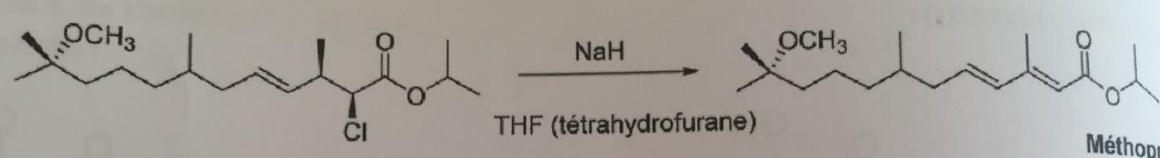
R8 : on oublie pour l'examen il faudra que je reprenne tout pour l'an prochain

Q9 : Quand on parle de l'ouverture des époxydes, peut-t-on dire que cette ouverture est stéréospécifique ? du fait du positionnement en anti des deux groupements hydroxyles.

R9 :

Q10 : A propos de ce QCM, la correction est ACD. Nous étions d'accord pour cette correction, mais un élève a fait remarqué qu'une mésomérie était possible, et nous a dit qu'il pensait plus à une E1. Ce phénomène de stabilisation par mésomérie est un peu vague, à partir de quelle moment considère t-on qu'on aura une réaction d'ordre 1 plus qu'une réaction d'ordre 2 lorsqu'une mésomérie est possible ?

QCM 13. On s'intéresse à la dernière étape de synthèse du méthoprène, Indiquez la ou les proposition(s) exacte(s) :

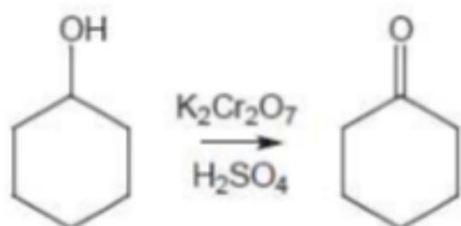


A. La formation du méthoprène se fait via une réaction d'élimination de type 2.
B. La formation du méthoprène se fait via une réaction d'élimination de type 1.
C. L'élimination de type 2 est une trans-élimination.
D. Lors d'une élimination de type 2, la stéréochimie de l'alcène dépend de celle du produit de départ.
E. Les propositions A, B, C et D sont fausses.

R10 : dans le cas présent Ctertiaire et donc E2 favorisée par Base forte =
NaH pas de E1

Q11 : A propos de la réaction d'oxydation des alcools en présence de K₂Cr₂O₇ et d'acide sulfurique, les élèves et nous même nous demandions à quoi sert le

H₂SO₄ dans cette réaction : aura-t-il un rôle d'activation, histoire de faire de l'OH un bon groupement partant , ou a-t-il une toute autre utilité ?



R11 : il permet la formation de l'espèce oxydante sinon la réaction n'aurait pas lieu

DIEU MERCI IL N'Y AURA PAS DE QUESTIONS SUR LES SELECTIVITES +++