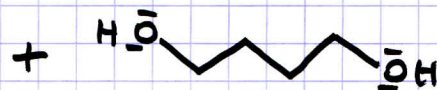
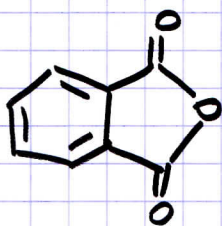


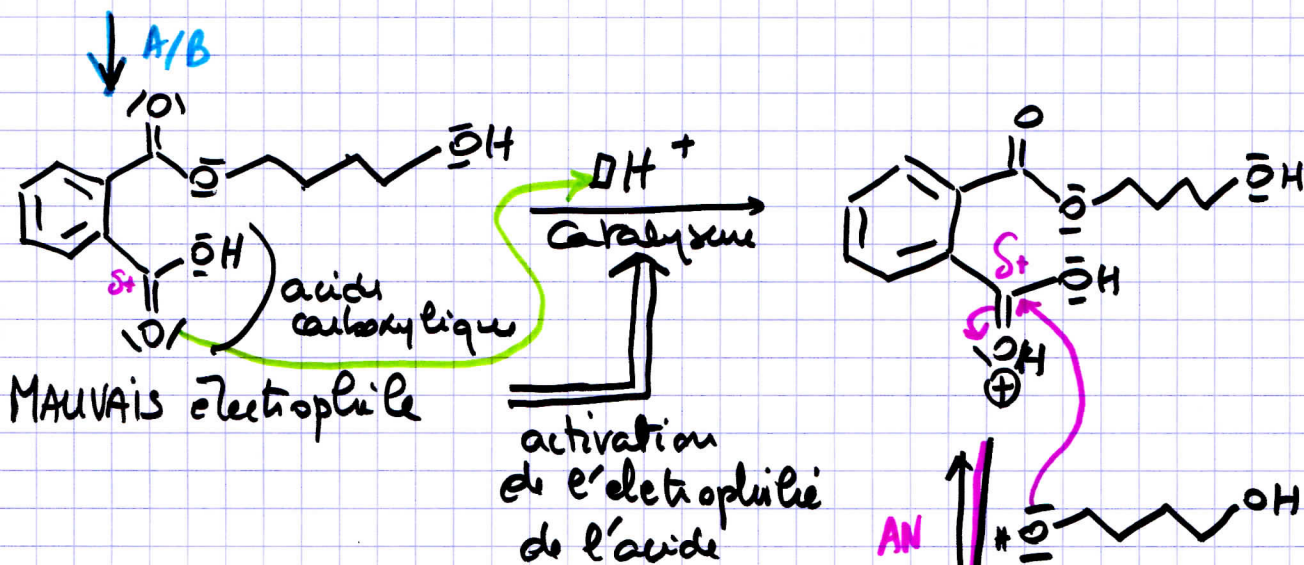
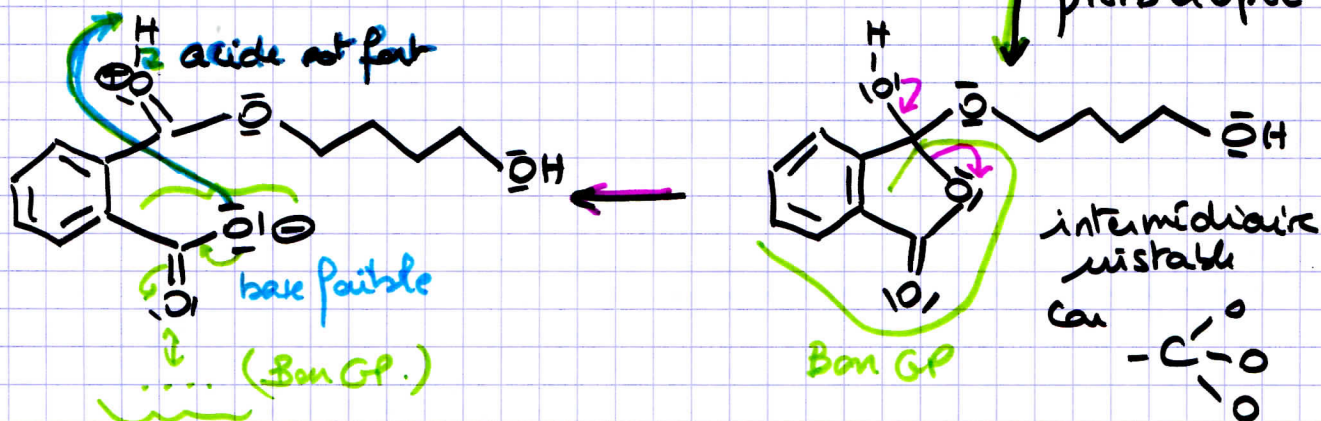
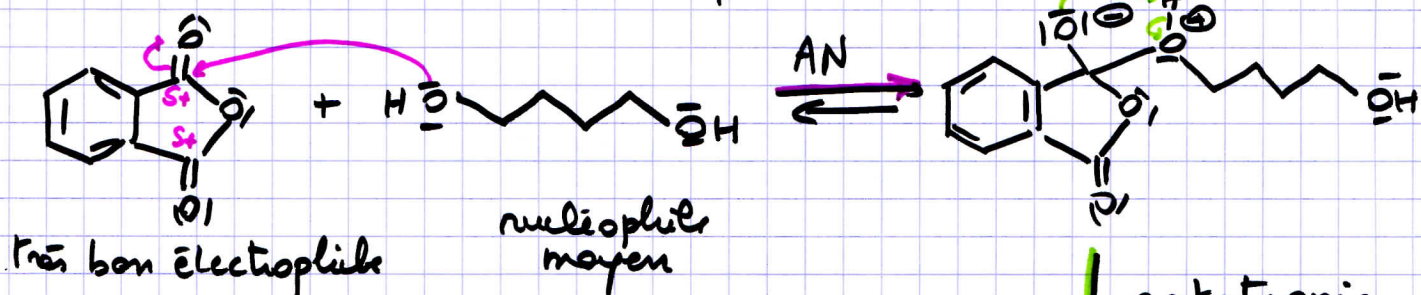
CORRECTION Ex Obtention Esters. Amides

Exercice 1

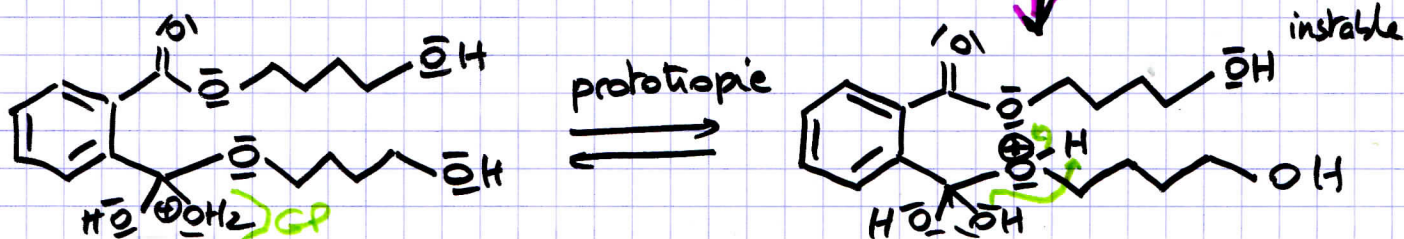


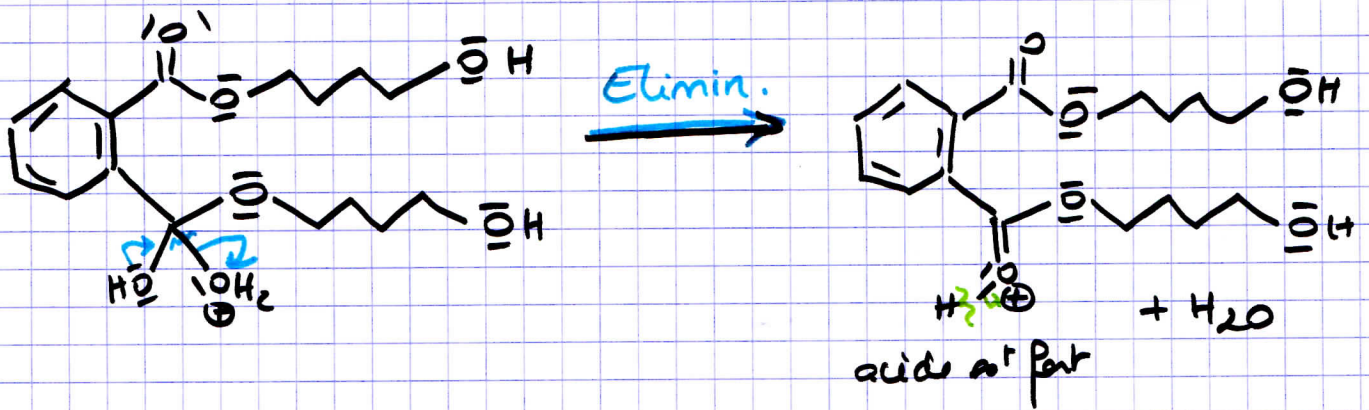
anhydride benzène dioïque butan-1,4 diol

Action d'un alcool sur un anhydride : SANS catalyse



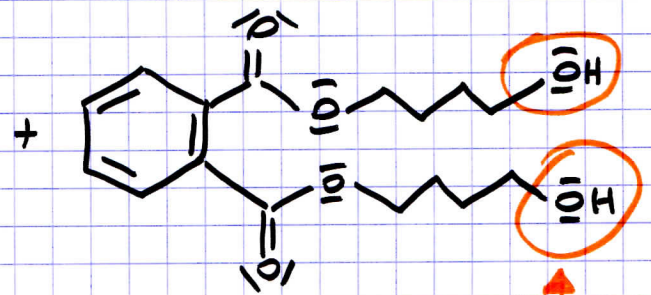
instable



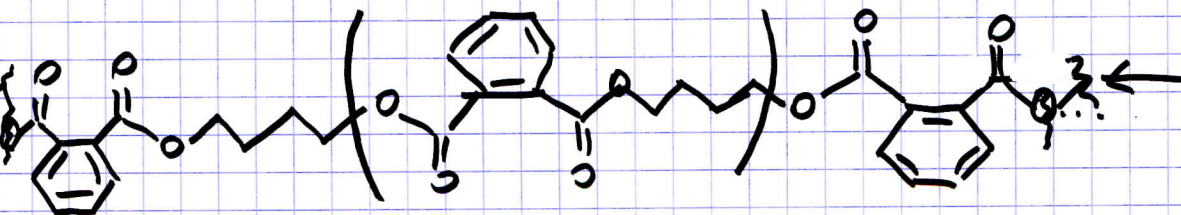


$\updownarrow$ A/B spontané

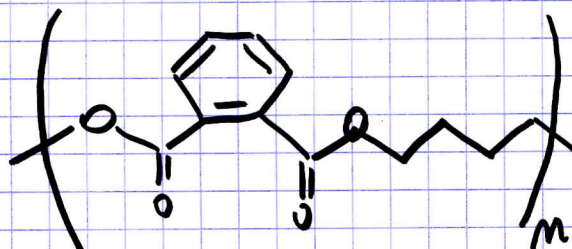
ΔH^+
 catalyse
 négative



donne lieu à
 la même
 série
 de réactions
 sur 2

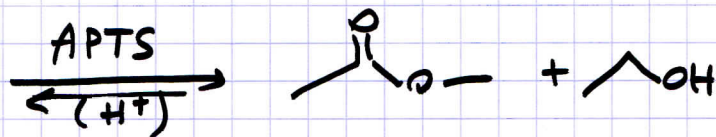
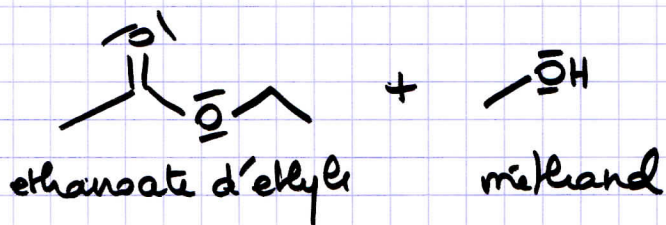


etc... $\Rightarrow$ polymère :

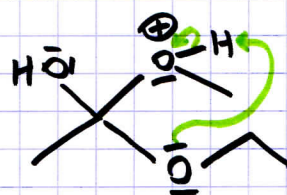
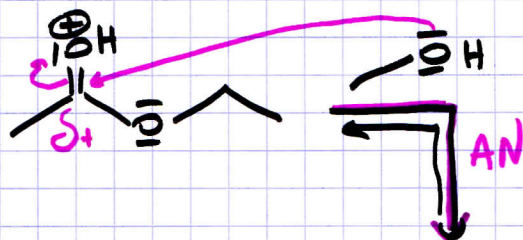
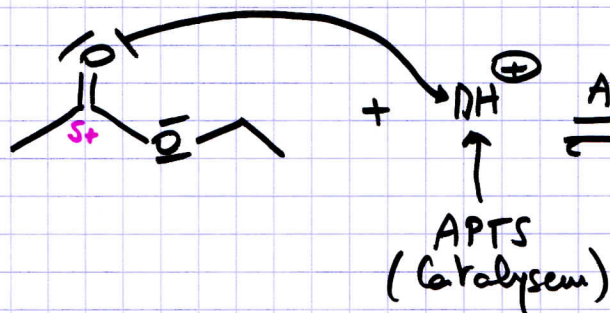


est le motif du polymère obtenu
 de type polyester.

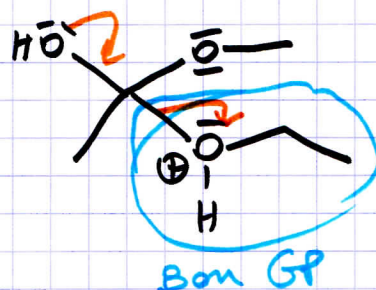
Exercice 2



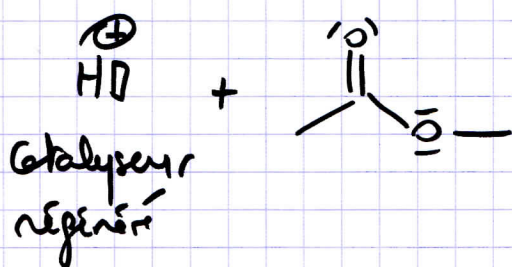
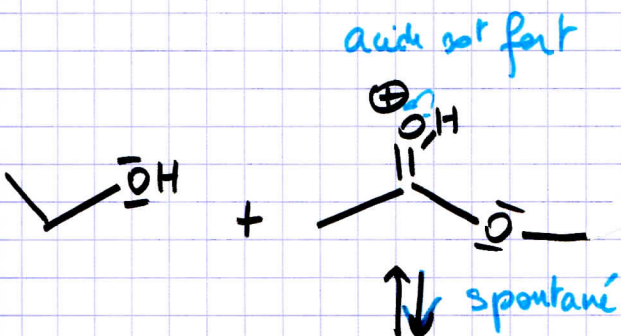
Réaction de transestérification



prototypie



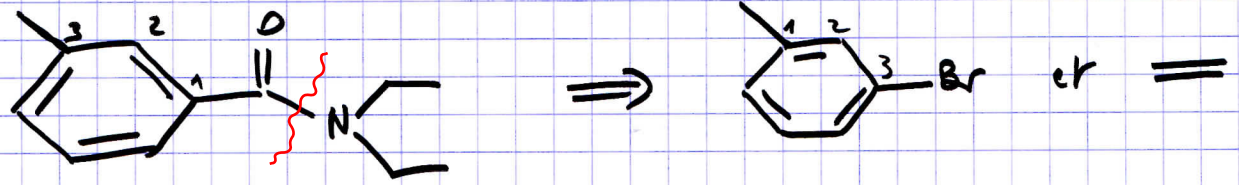
Elimin.



spontané

Exercice 3

Cl

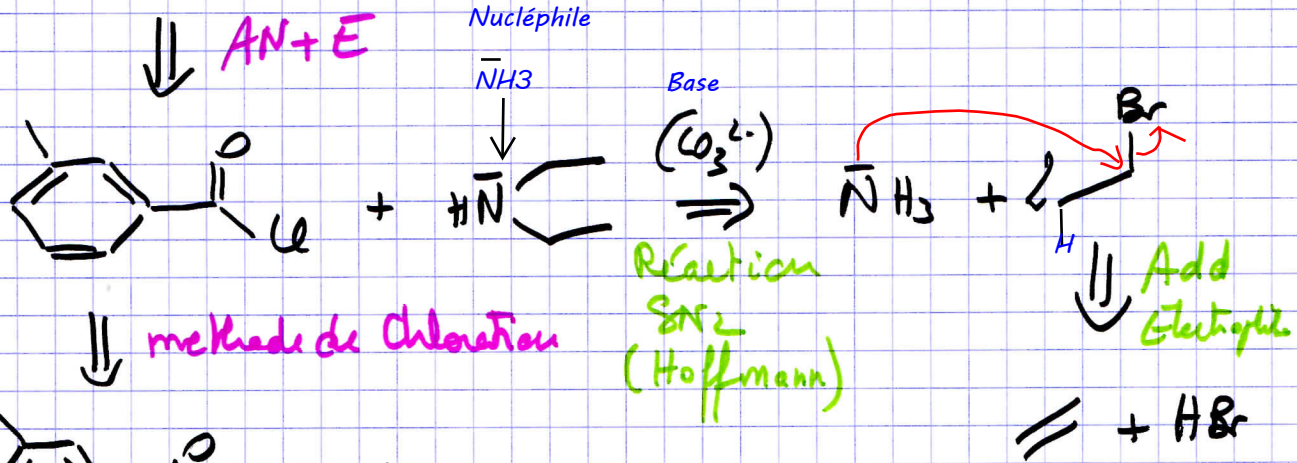


3. méthyle N,N diéthyl benzanamide
(DEET)

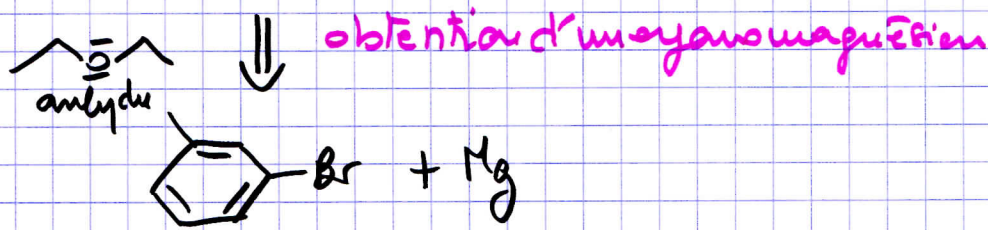
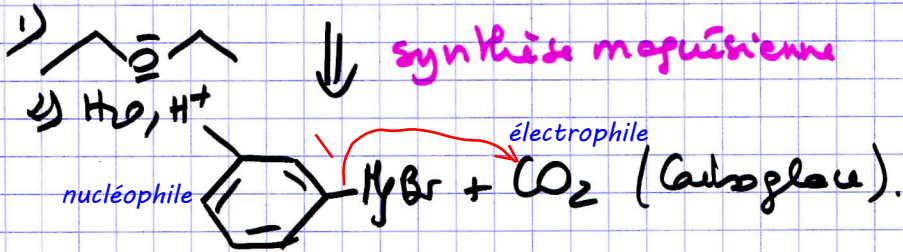
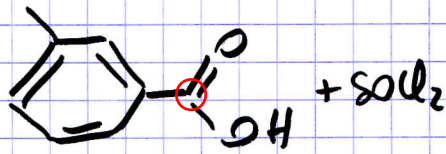
C=O pas adapté ici (pas d'O)

C électrophile ???

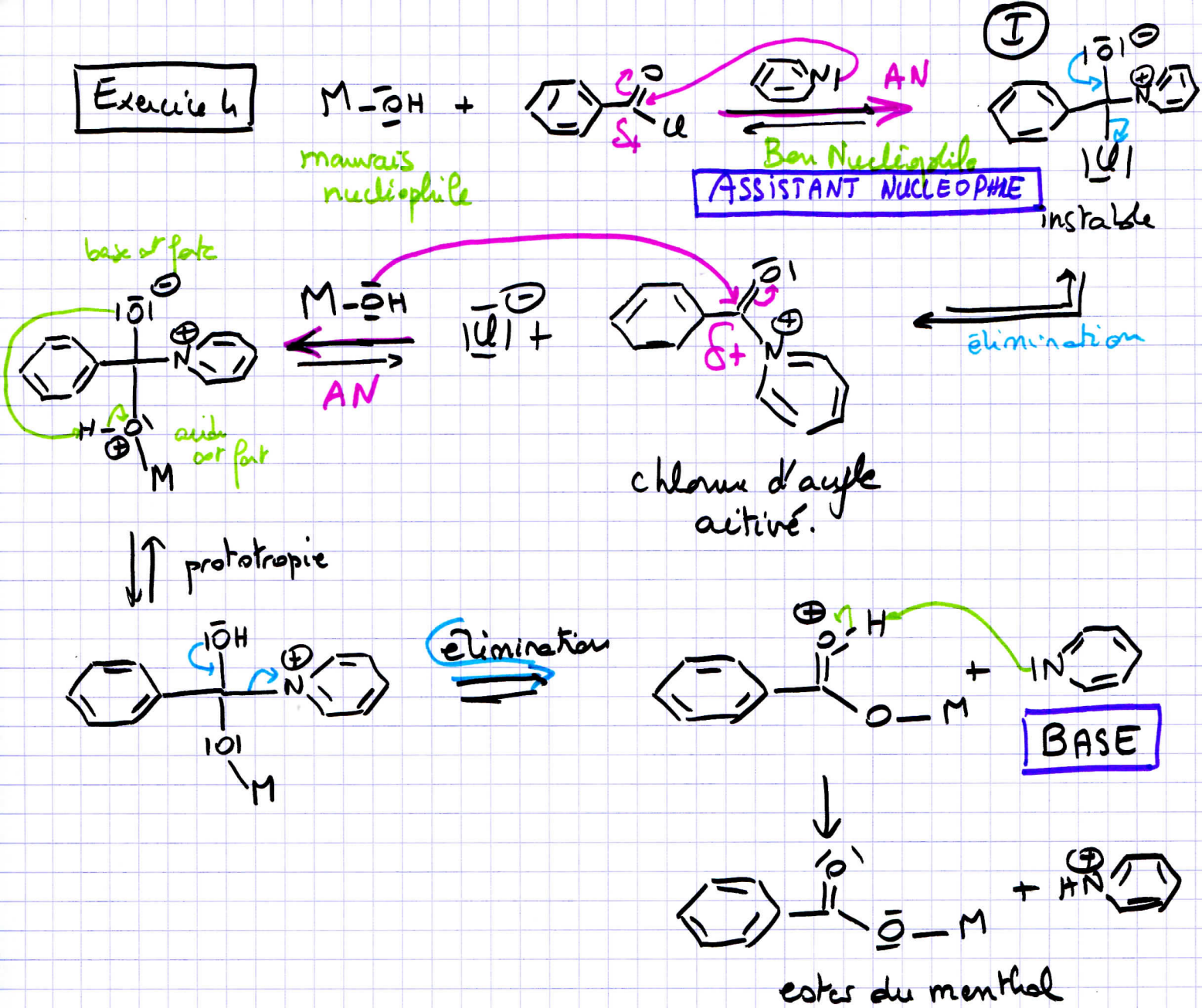
C-X dérivé halogéné



méthode de chloration



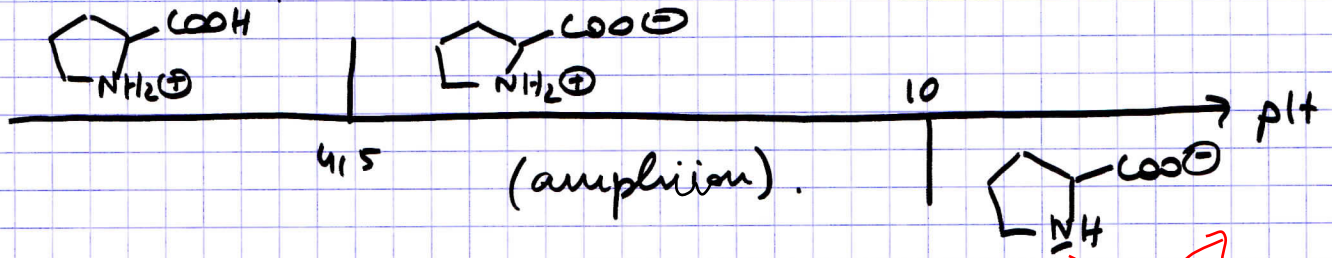
Exercice 4



- la pyridine a joué : 1°) le rôle d'assistant Nucléophile
 2°) le rôle de Base
- si l'azote avait porté un H dans l'intermédiaire (I),
 une prototropie serait intervenue, puis départ de Cl^- ,
 puis perte de H^+ et obtention d'une amide.
- 
 est + encombré que Pyridine .

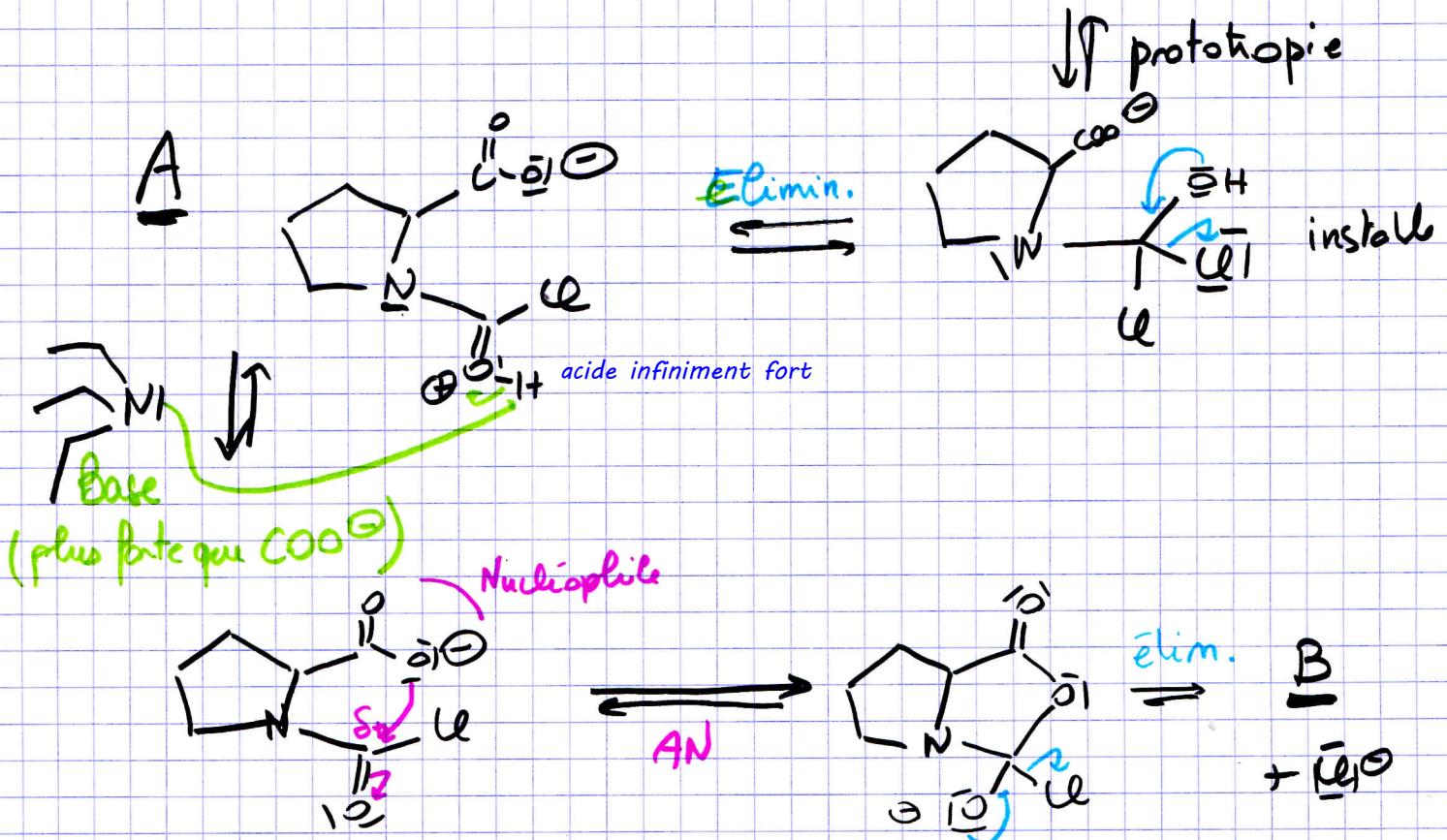
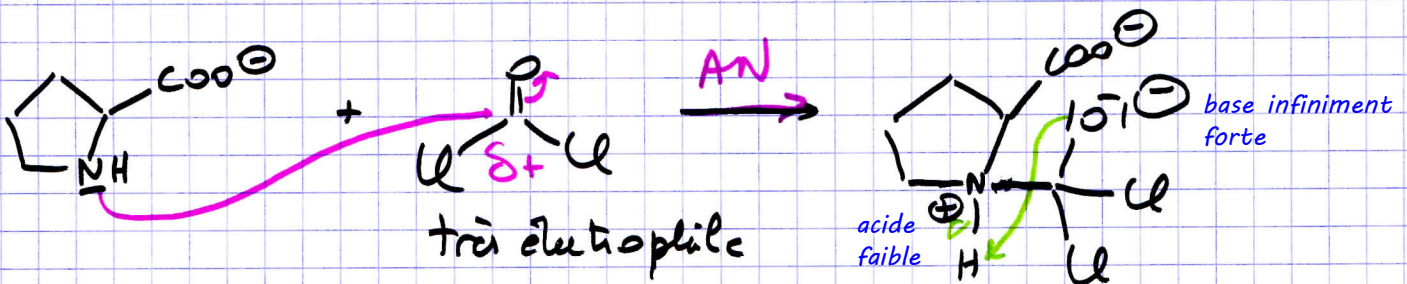
Exercice 5

① 5 proline : fonction amine secondaire $\text{NH}_2^+ / \text{NH}^-$
 et fonction acide carboxylique $\text{COOH} / \text{COO}^-$



On souhaite utiliser les propriétés ~~basiques~~ ^{nucléophiles} de l'amine, il faut donc travailler en milieu basique.

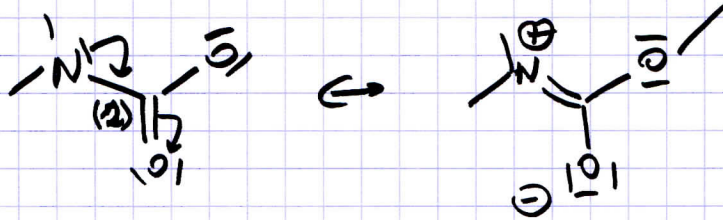
Hypothèse : NH^- + nucléophile que $\text{C}(\text{O}^-)(\text{O}^-)\text{O}^-$



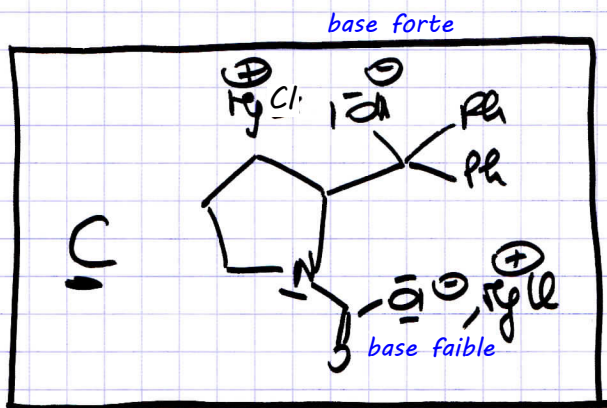
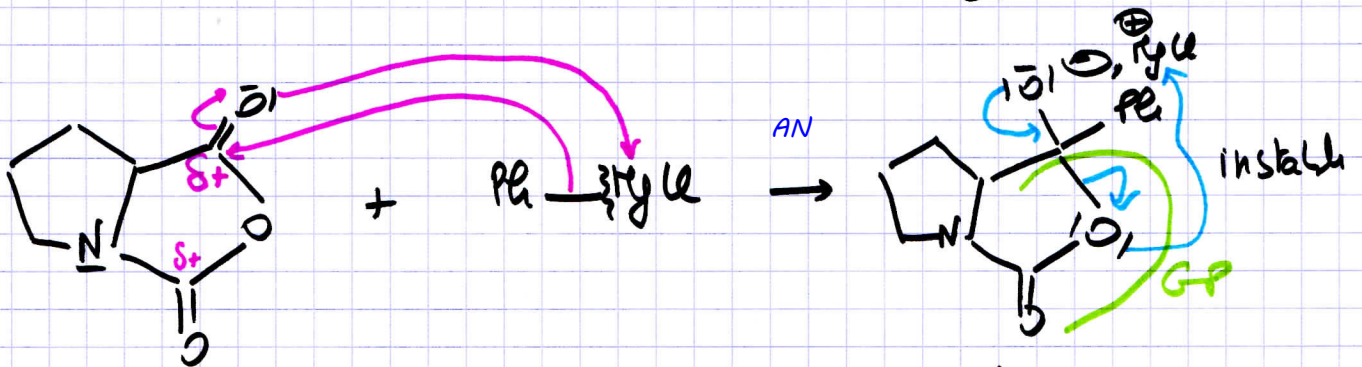
(2) CC[NH+](C)C.[Cl-] or le solide éliminé (sel d'ammonium).

(3) C(1) est a priori + électrophile que (2)

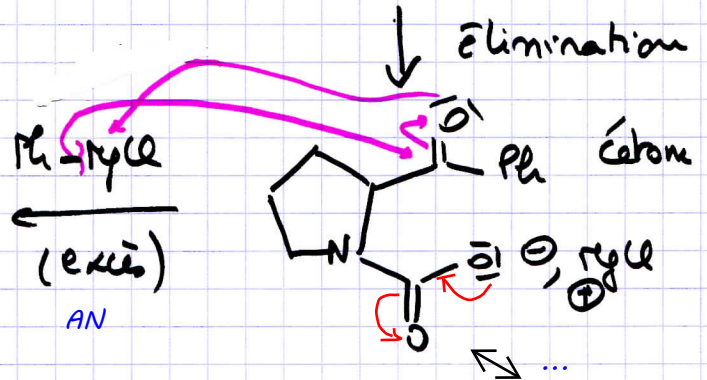
car :



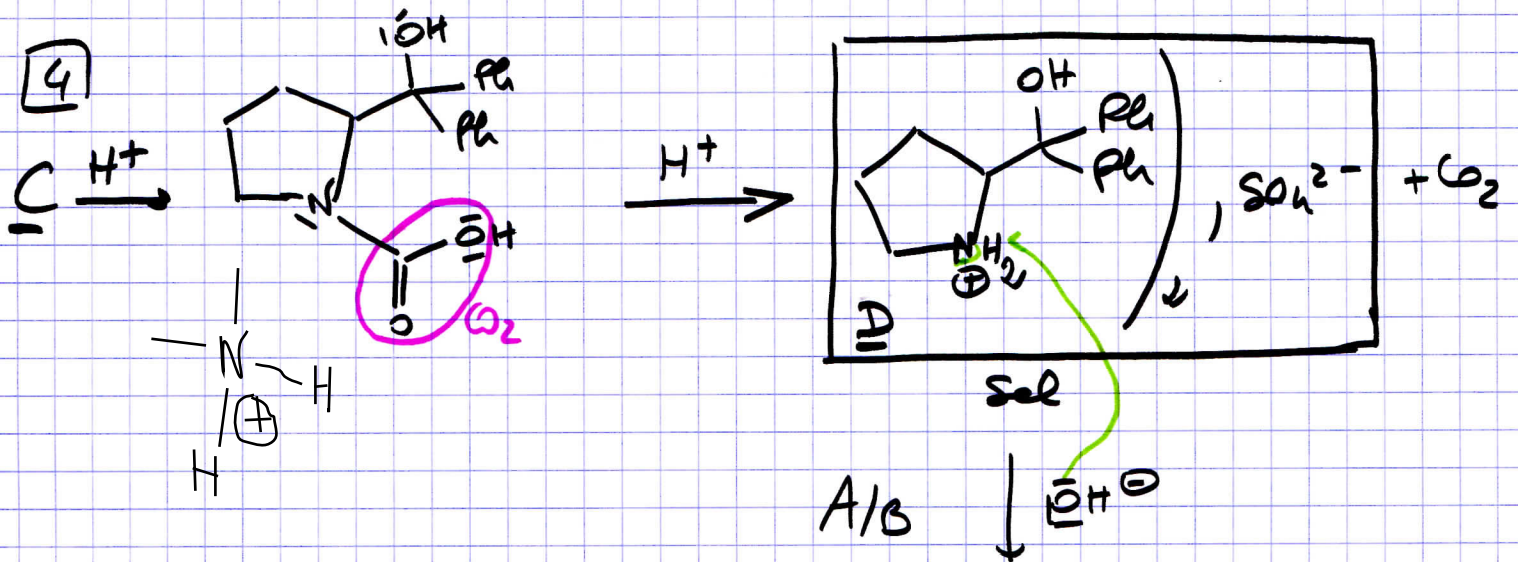
Alors que cette stabilisation par résonance avec N n'existe pas pour l'autre C(1) $\Rightarrow$ $C\delta^+$ + marqué en (1).



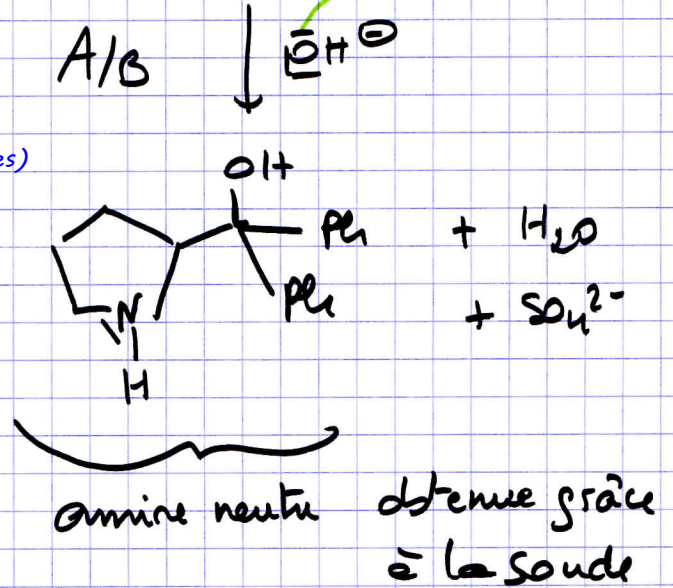
(pas d'hydrolyse).



H_2SO_4 infiniment fort protonne les 2 bases.

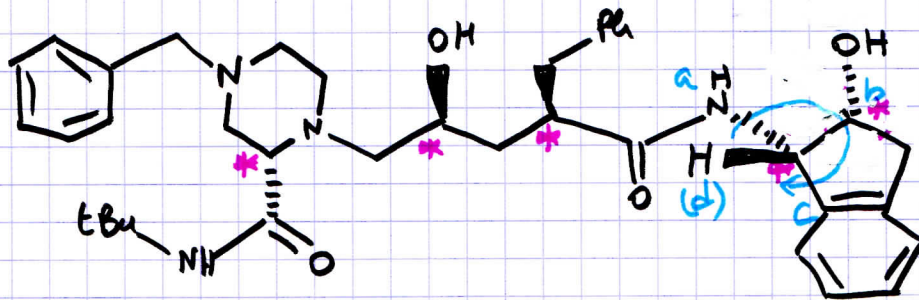


Retenir : en milieu acide, les amines (bases faibles) sont obtenues sous forme ammonium.



Exercice 7

1) stéréogène $\Rightarrow$ asymétrique (générateur de la stéréochimie)



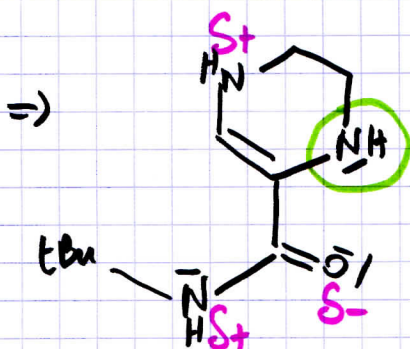
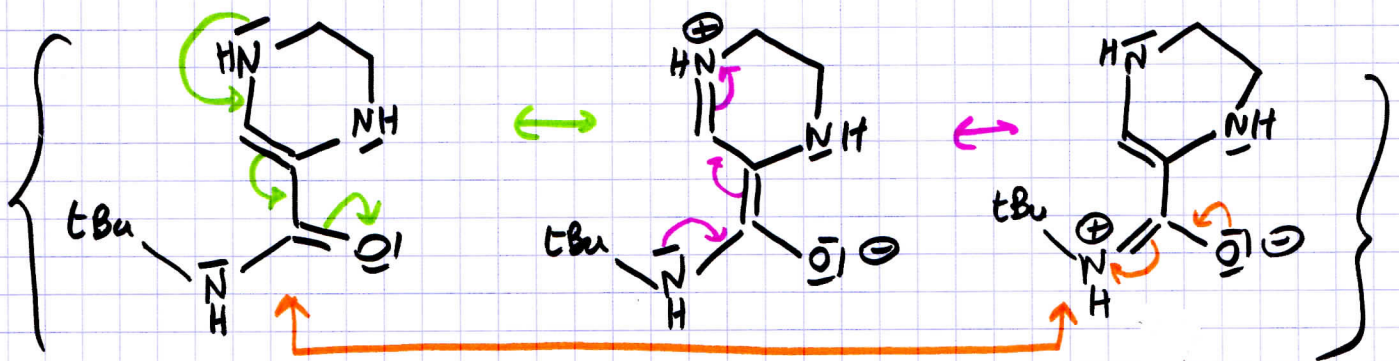
5 C^{*}
(stéréogènes).

$$\Rightarrow 2^5 = 32$$

stéréoisomères.

2) Voir sur molécule : rotation indiquée avec H devant
 $\Rightarrow$ (S) oie... H... C^{*}
 (à l'envers).

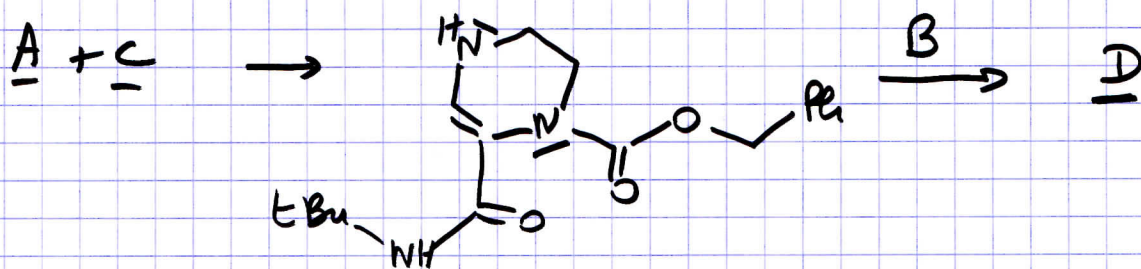
3) Etude des formes mésomères de A, impliquant les N.



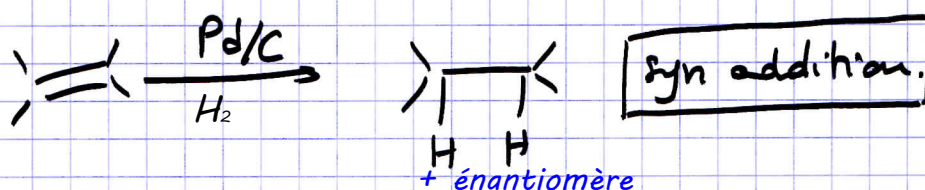
cet azote est le plus riche en e⁻

$\Rightarrow$ le + Nucléophile a priori

$\Rightarrow$ Il faut donc d'abord faire réagir $\underline{C}$ sur $\underline{A}$:



[4] Pd /pulvérisant ou Ni de Raney ou Nide Sabatier.

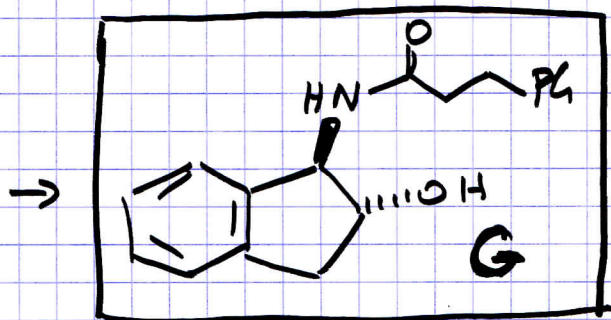


NON: X ne peuvent pas être obtenus sans pour une raïemique par cette méthode, par attaque d'un côté ou de l'autre du plan défini par l'alcène.

[5] Acylation $\Rightarrow$ fixer un groupe Acyle = $R-\overset{O}{\parallel}N$.

Classification périodique:

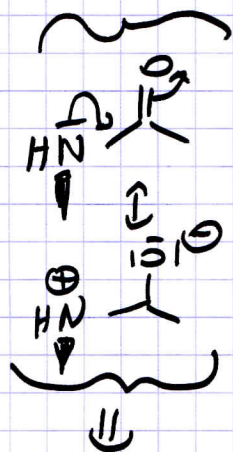
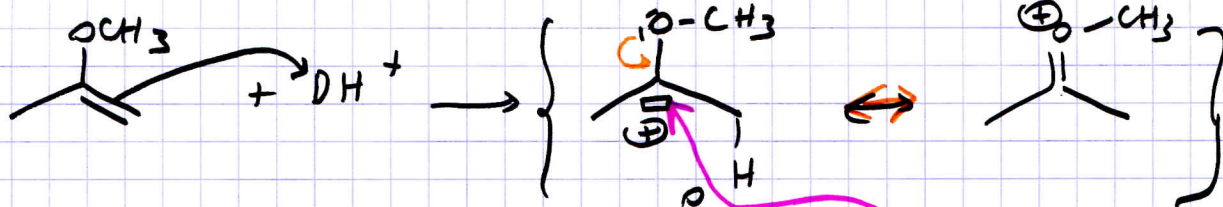
B	C	N	O
		$\uparrow$	$\uparrow$
		$\chi(N) > \chi(O)$	



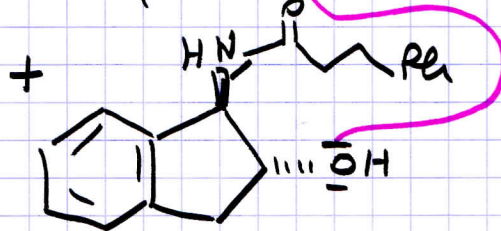
$\Rightarrow N$ + polarisable, + nucléophile
NRJ de la HO de l'N est + haute que celle de l'O
 $\Rightarrow$ meilleur NU, plus proche des BV électrophiles.

(action de l'amine de E sur le chlorure d'acyle F $\rightarrow$ amide).

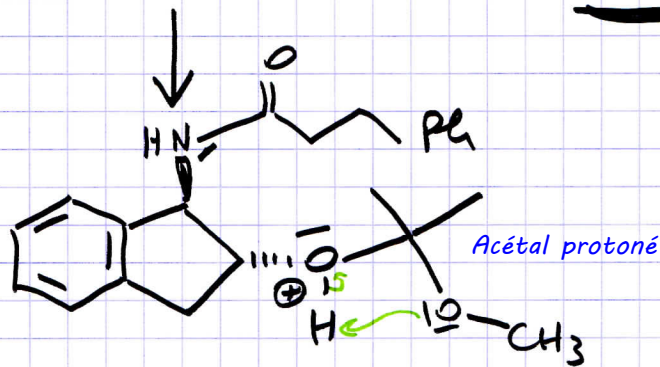
6



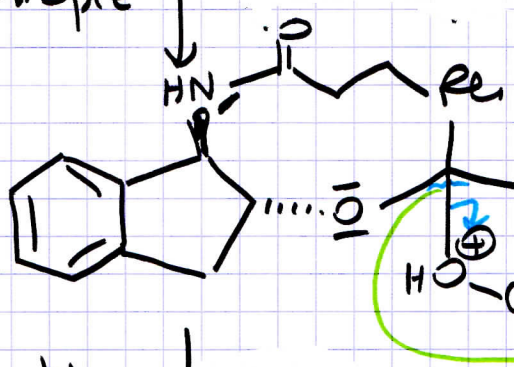
N amide peu nucléophile



...OH + nucléophile qui n'est pas d'un amide ($\neq$ amine)

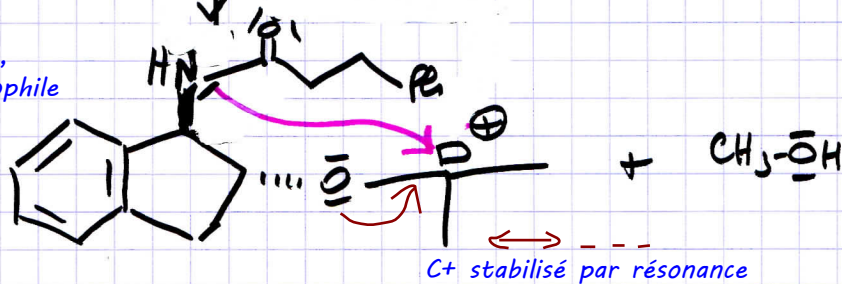


prototropie

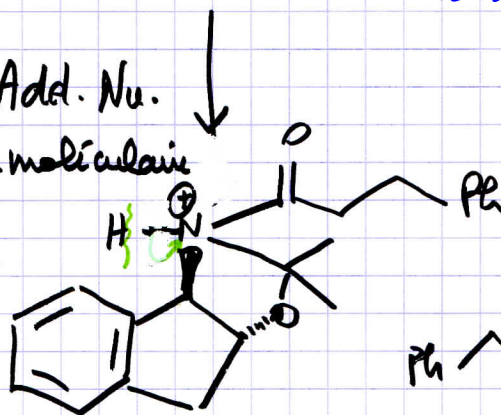


élimination

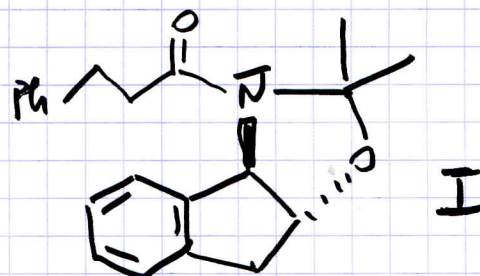
N delta+ peu nucléophile, mais C+ excellent électrophile



Add. Nu. intramoléculaire

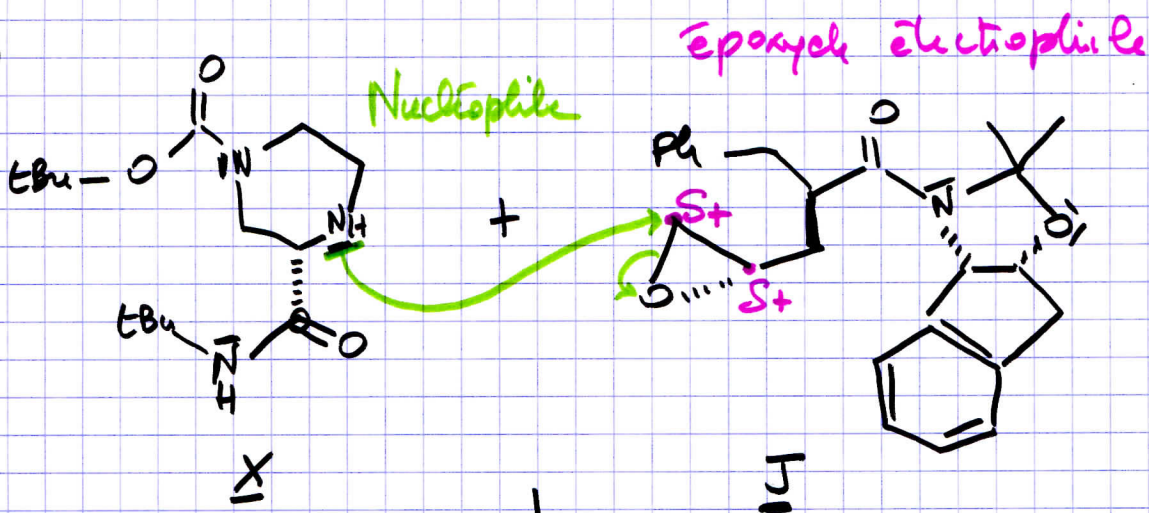


A/B Spontané

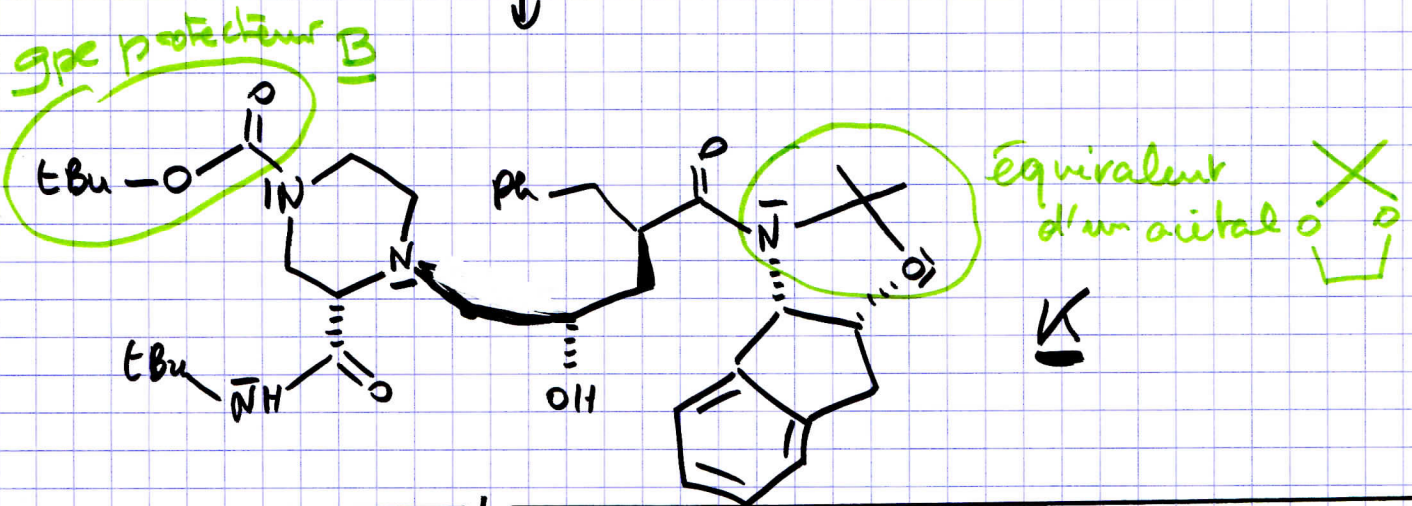
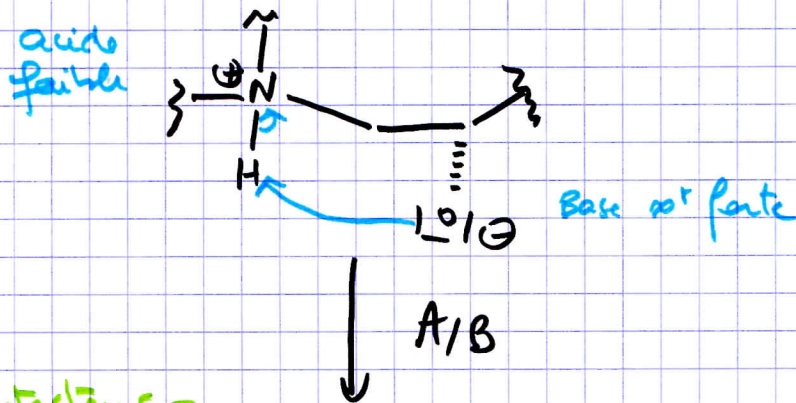


I

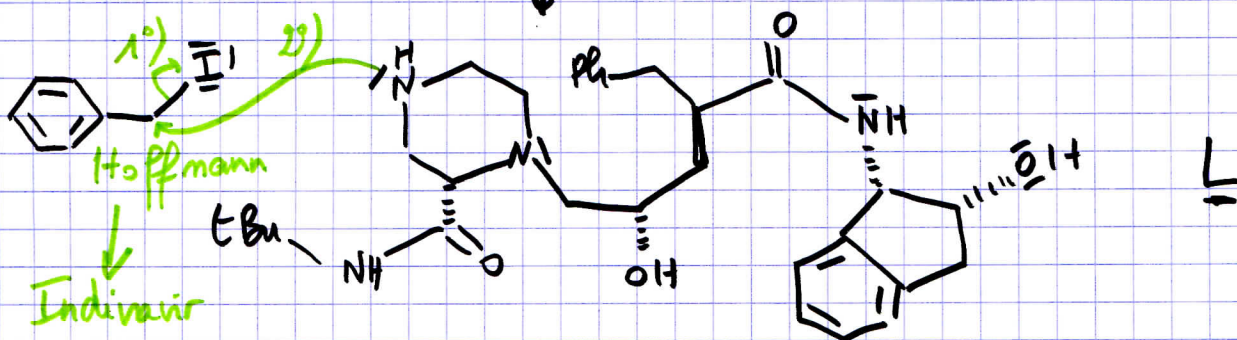
[7]

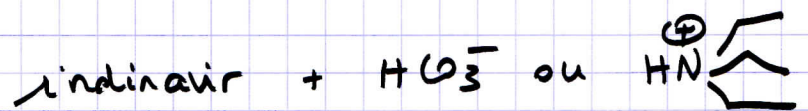
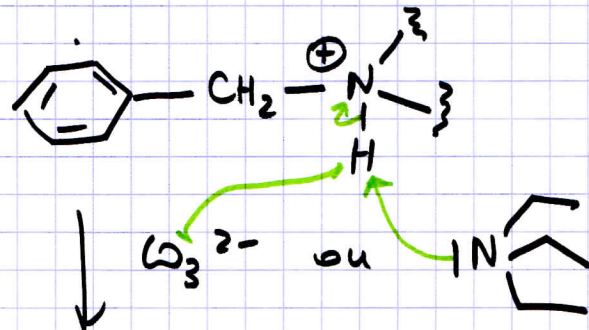
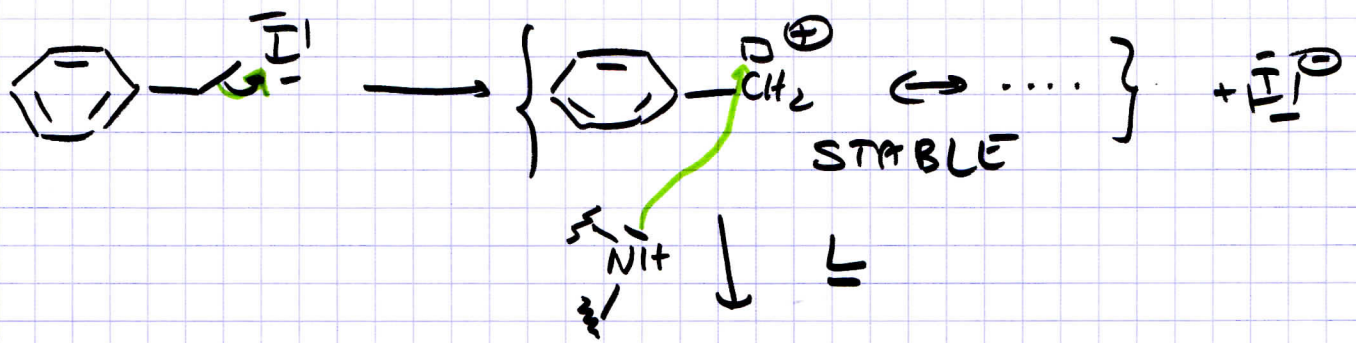


action régiosélective sur le C le - enantiomère de l'époxyde



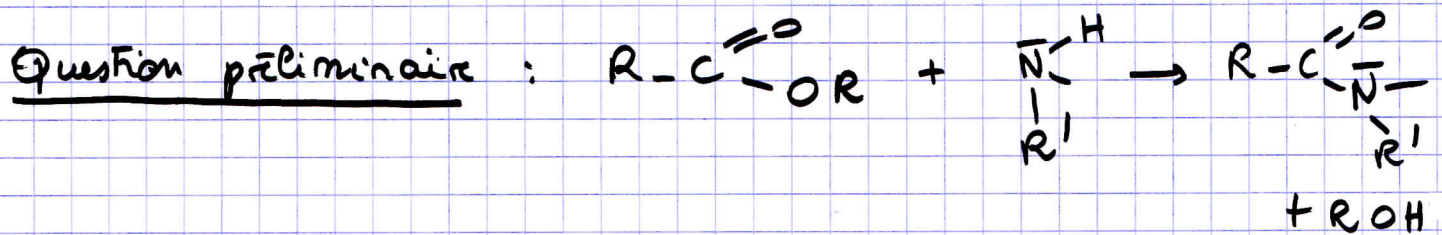
[8] Déprotection :





Il s'agit de la réaction d'Hoffmann, qui se produit ici en mécanisme SN_1 , car le C^+ intermédiaire est très stable.

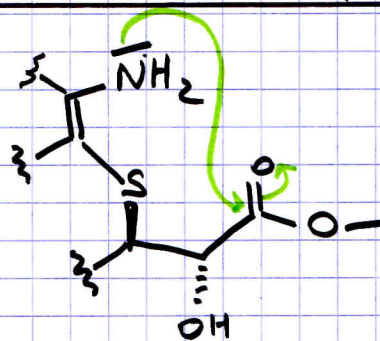
Exercice 8



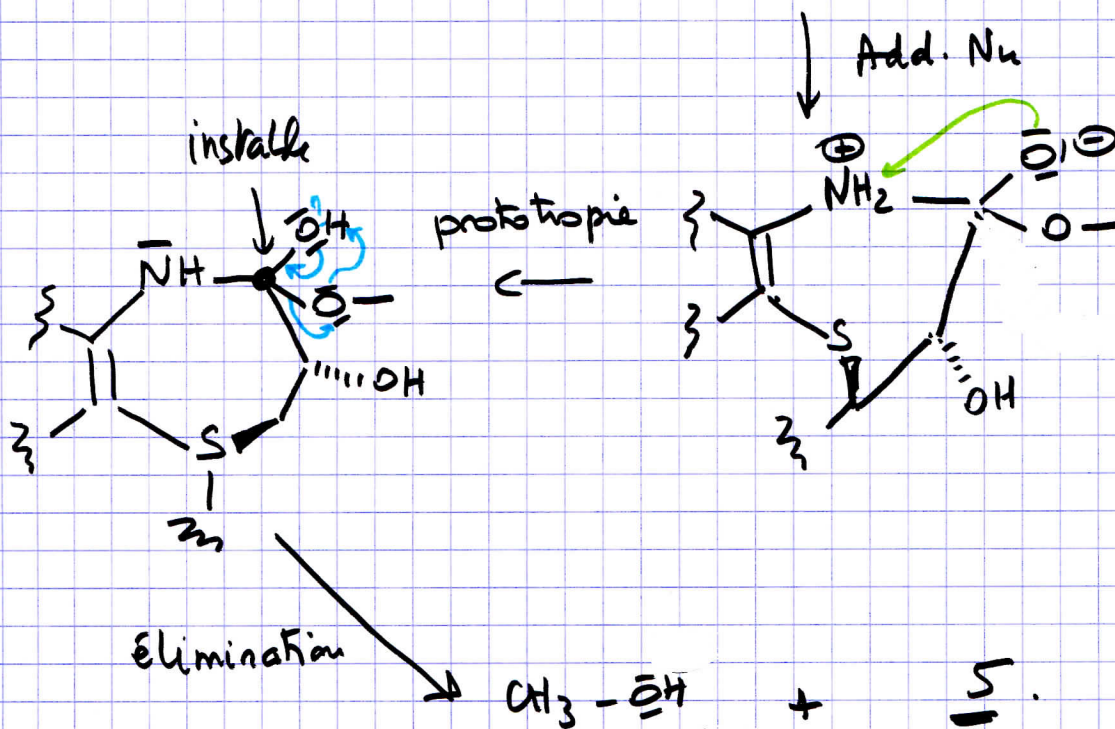
est a priori spontané (mais très lente) car le cours nous apprend qu'un amide est plus stable qu'un ester

2.3.2

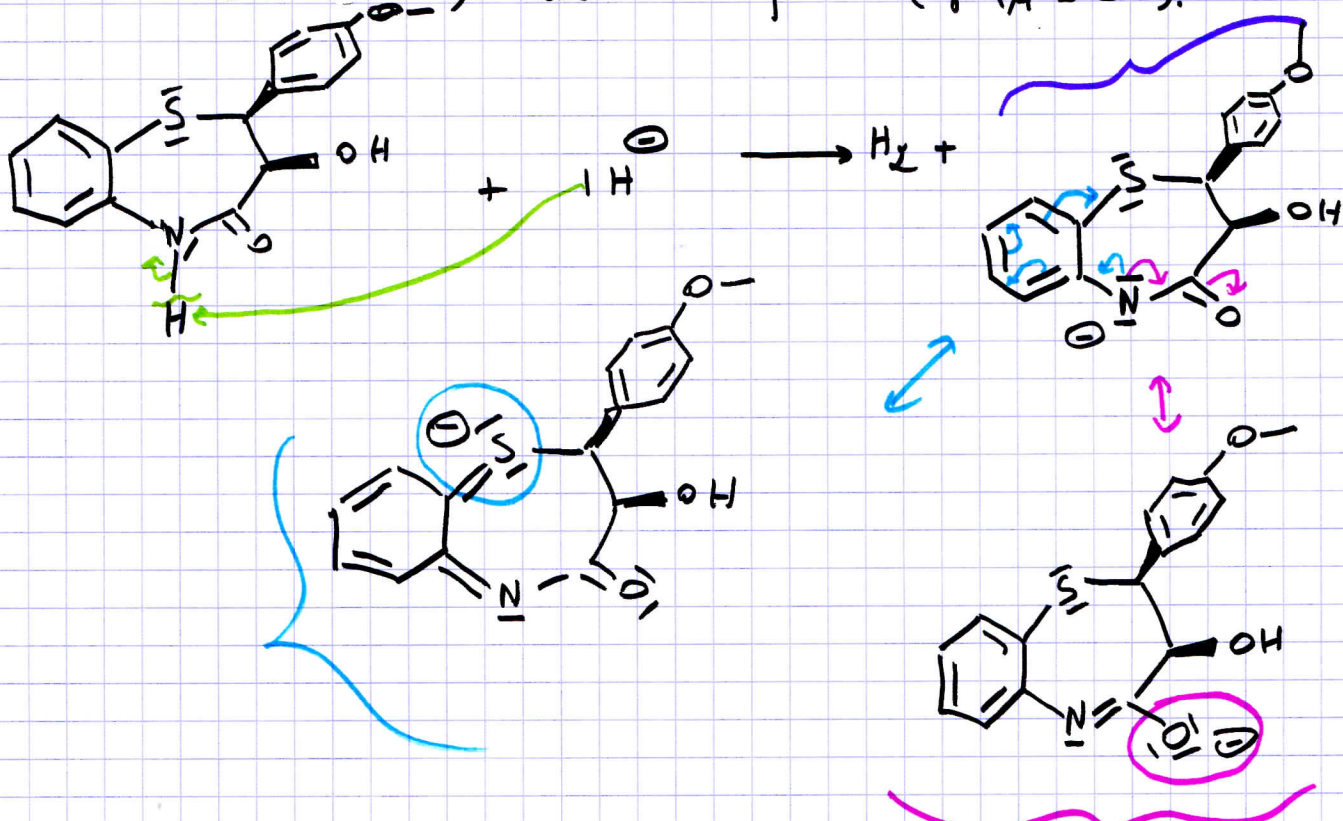
4 est noté



Pas de catalyse mentionnée.



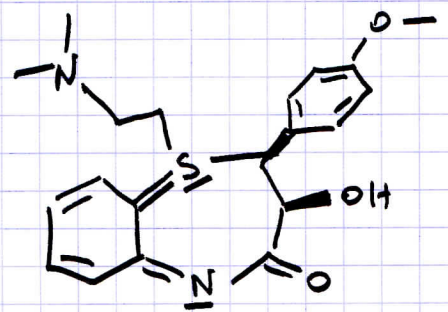
2.3.3 $\text{HI}^\ominus$ Base, base TRÈS forte ($\text{pK}_\text{A} \approx 50$).



d'atome de Soufre (hypervalent, car 1^{er} 3^e période)
est Nucleophile car chargé $\ominus$ dans la 2^e forme mésomère
d'atome d'oxygène est aussi $\ominus$ dans la 3^e forme
mésomère, mais $R(\text{S}) \gg R(\text{O}) \Rightarrow \text{S}^\ominus + \text{polarisable}$
que $\text{O}^\ominus$.

$\Rightarrow \text{S}^\ominus + \text{nucleophile que } \text{O}^\ominus$.

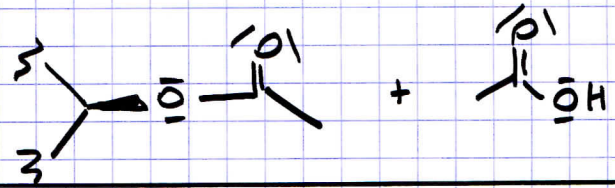
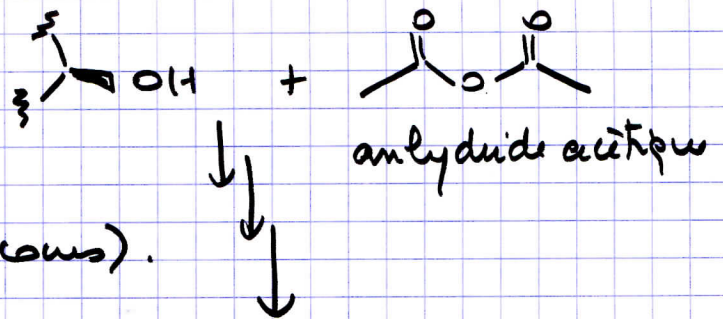
$\Rightarrow$ on aurait pu aussi obtenir :



par substitution par S au
lieu de N.

2.3.5

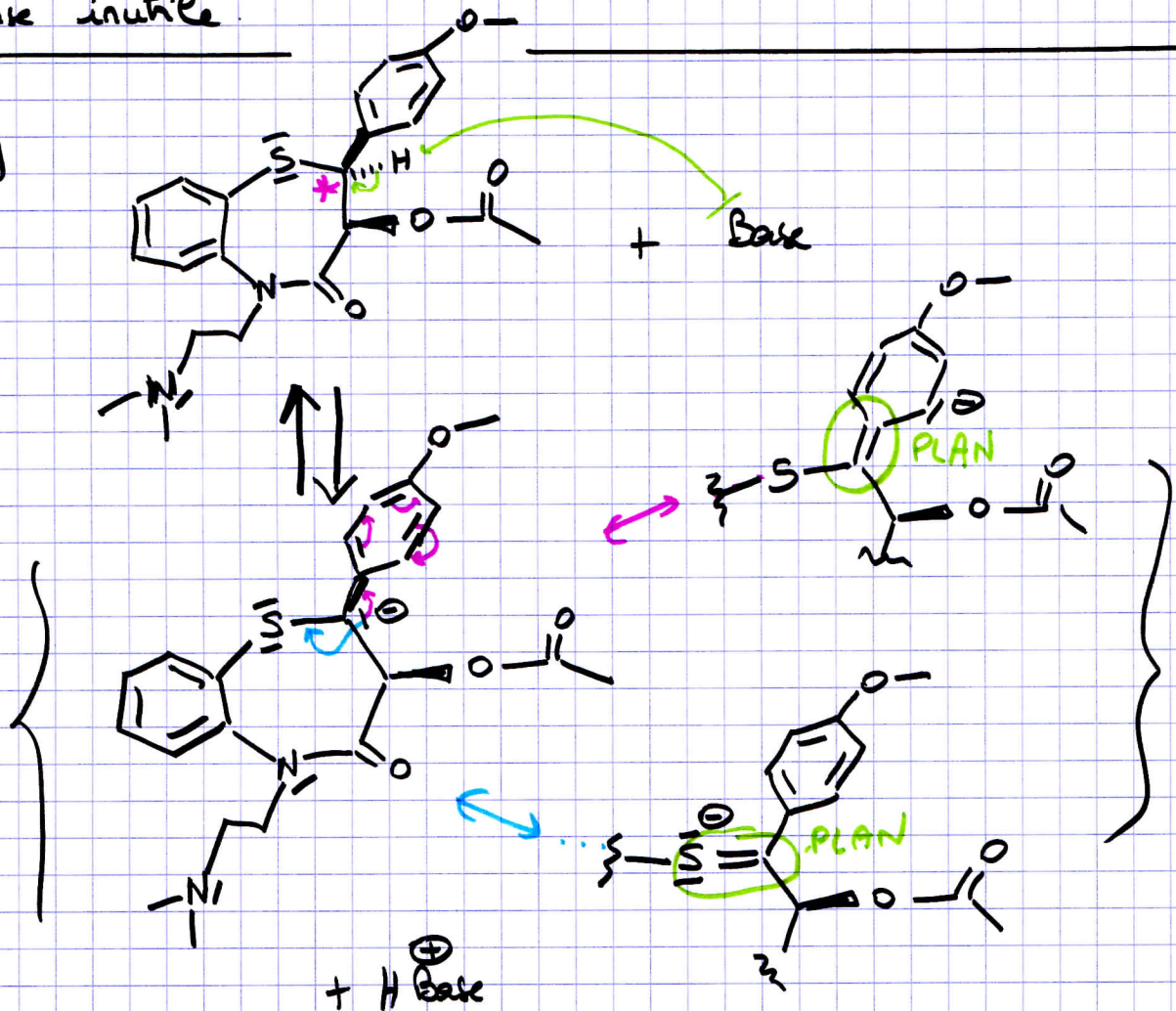
Nolons (6) :



2.3.6

La molécule (6) contient des fonctions amine basiques $\text{R}-\text{N}^-$
 $\Rightarrow$ Base inutile.

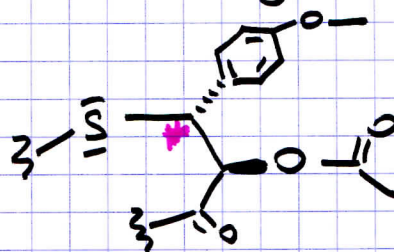
2.3.7



Base conjuguée stabilisée
 par résonance $\Rightarrow$ relative-
 -ment facile à obtenir

$\updownarrow$ A/B

Les formes mésomères
 RACÉMERISENT le carbone
 asymétrique $\Rightarrow$ diastéréoisomère.



est le diastéréoisomère obtenu.