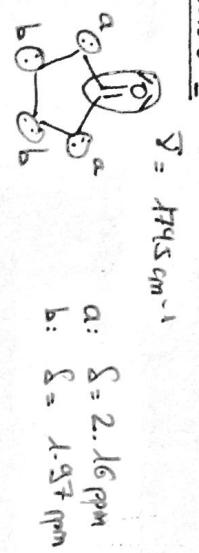


# Exercice 2A:

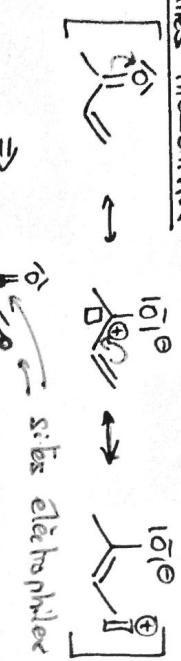
1. Nomme dinosaturat:

$$\text{N} = \frac{2\text{Nc} + 2 - \text{NH}}{2} = \text{AN}$$

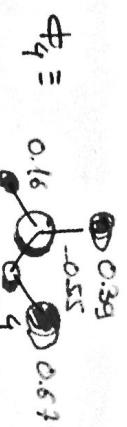
Proposition de structure: 1



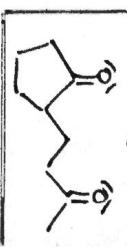
2. Formes mésomériques.



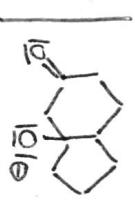
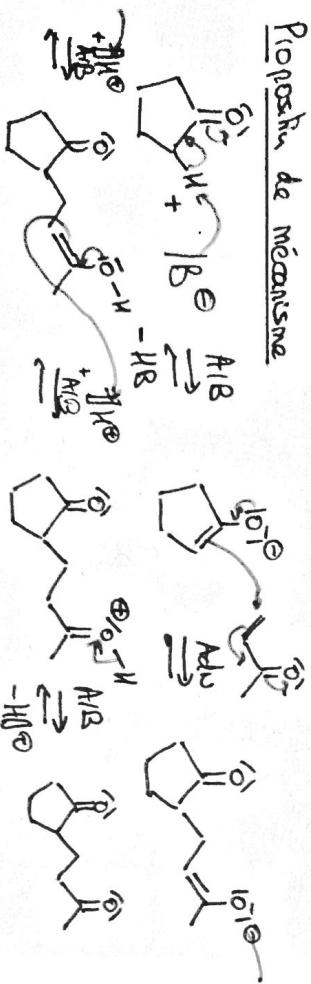
3. Cette molécule était l'électrophile, on s'intéresse à la RV.



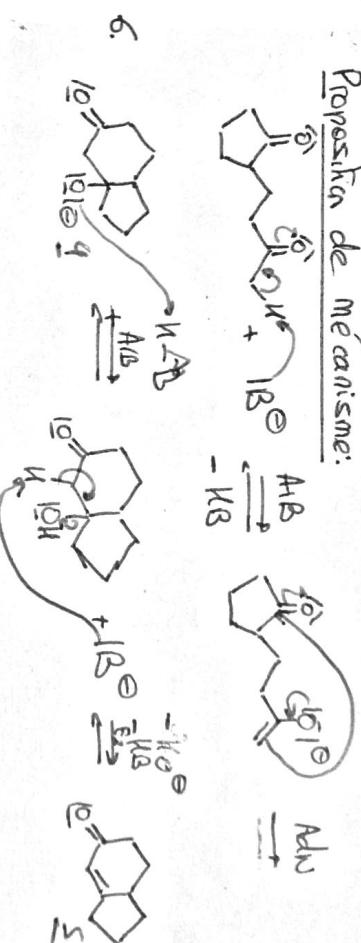
4. Structure de 3:



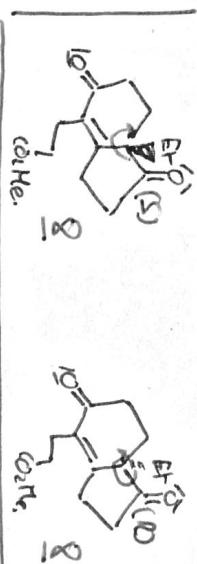
Proposition de mécanisme:



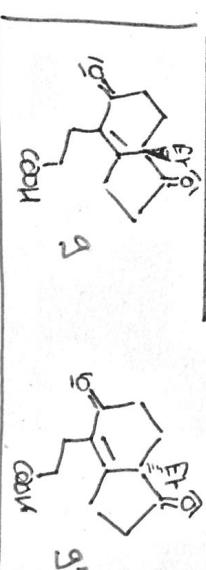
Proposition de mécanisme:



7. Structure de 9 et 9'



8. Structure de 9 et 9'

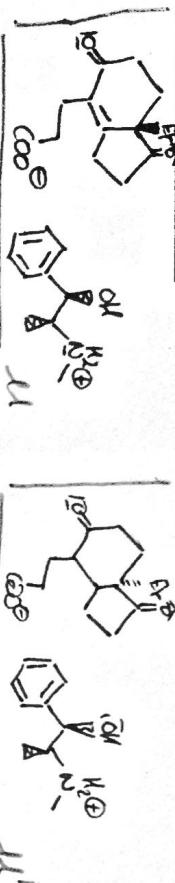


+ Justification CHP

9. Pour get 9:  
 Par éphedrine:  
 $\text{pK}_a (\text{CH}_3\text{COOH}) \sim 5$   
 $\text{pK}_a (-\text{OH}(-\text{O}^-)) \sim 16$   
 $\text{pK}_a (\text{NH}_3^+ / \text{NH}_2) \sim 10$

On parle de salification par dédoublement réciproque.  
 On va former un sel de molécule organique diastérisomère dont la différence des propriétés physiques permettra la séparation de 9 et 9'.

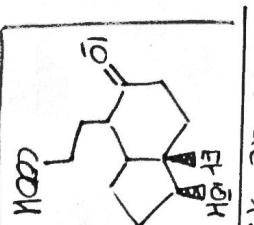
## Structure de $\text{M}_1$ et $\text{M}'_1$



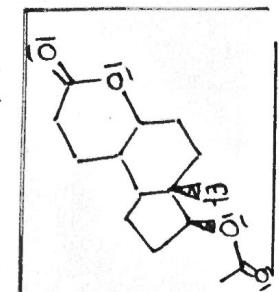
10. Les énantiomères ont les même propriétés physico-chimiques (sauf les propriétés optiques de polarisation). Pour les séparer, il faut les transformer en diastéréoisomères dont les propriétés sont différentes (Tfus,  $\delta$ , ...)

11. On peut passer en milieu acide par exemple.

12. Structure de  $\text{M}_2$ :



13. Structure de  $\text{M}'_2$ :



14. Méthode de Dear-Stark

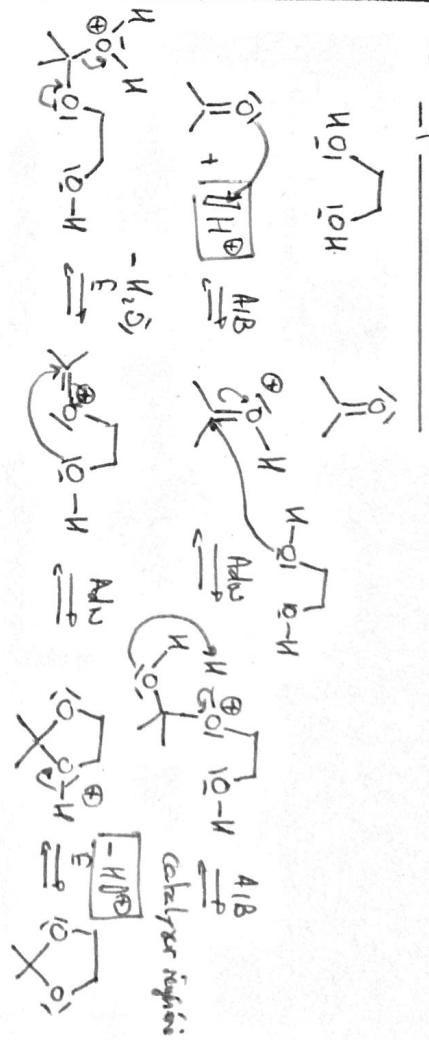
- réaction
- travail de l'équilibre
- Catalyse acide (augmenter anhydride)

généralement Shonarton-2-ure, diox (en XS), APTS (E)

chauffe-ballon + agitateur

électrolyte

## 15. Proposition de mécanisme



16. Disparition de la bande de vibration d'élongation C=O

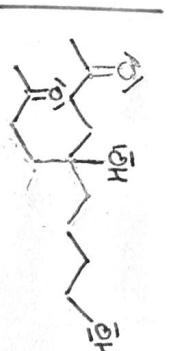
Affectation:



17. Travail en : - atmosphère nulle (flux N<sub>2</sub> au Ac + garde contre)

- verrine sèche
- réactifs et solvants anhydres.

18. Structure de  $\text{M}_2 + \text{M}'_2$  après hydrogène



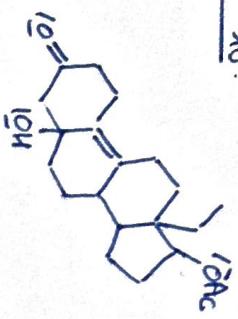
19. Structure de  $\text{M}_2 + \text{M}'_2$  avec hydrogène



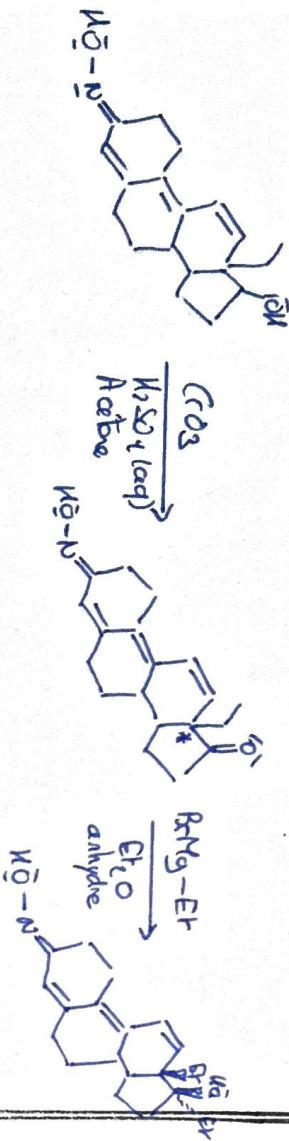
Rq: Possibilité d'avoir des éliminations mais couches moins bien prévisualisées ceci. Puisqu'il n'y a pas de distinction sur les différents isomères possibles, on peut varier à la mesure.

Rq: Possibilité d'avoir des éliminations mais couches moins bien prévisualisées ceci. Puisqu'il n'y a pas de distinction sur les différents isomères possibles, on peut varier à la mesure.

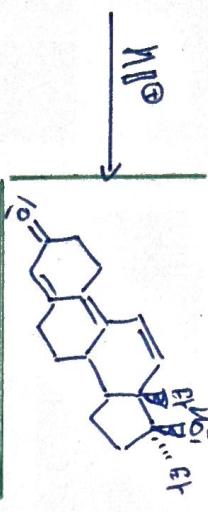
## 2x. Structure de 18:



## 22. Séquence réactionnelle:

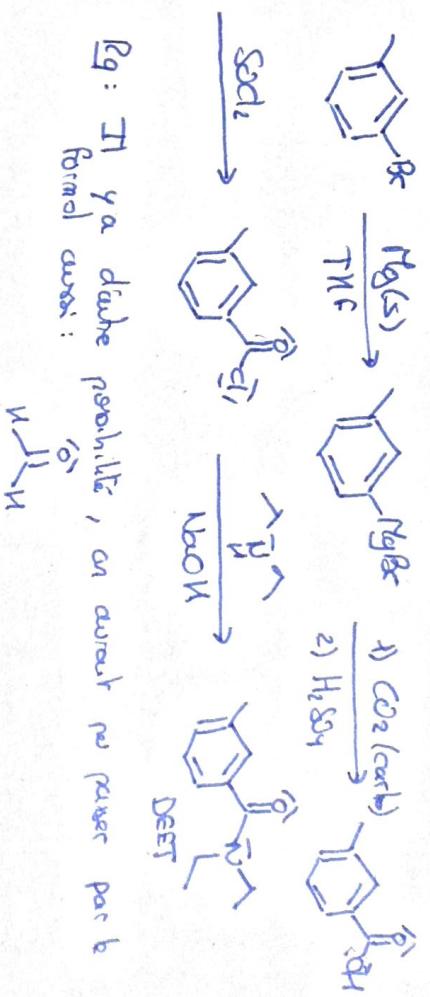


Rq: La stérobimine est vulnérée par le carbone 13



On protège c't'n d'énier toute attaque d'un nucléophile sur la cétone.

## Exercice 1A:



Rq: Il y a double possibilité, on aurait pu passer par le formate aussi:

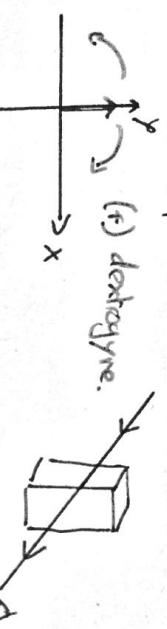


Exercise 7B

1 Véronique

1. Répétition  
1. 1. (-) et (+) indique le sens de rotation de l'axe de polarisation d'une lumière polarisée linéairement lors de son passage par l'échantillon.

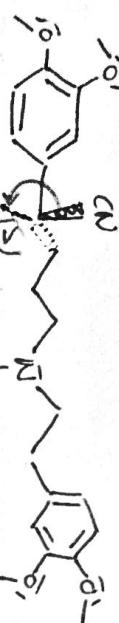
(-) leucine  $\leftarrow$  (f) destruction



卷之三

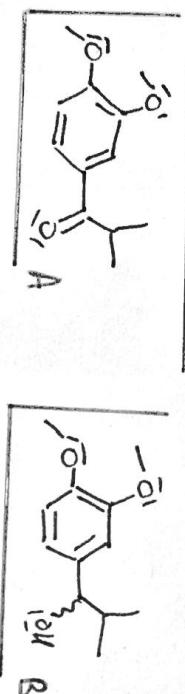
ces stéréoscopies ne permettent pas de concevoir le sens de rotation de la lumière polarisée. Il s'agit d'une donnée purement expérimentale.

ω

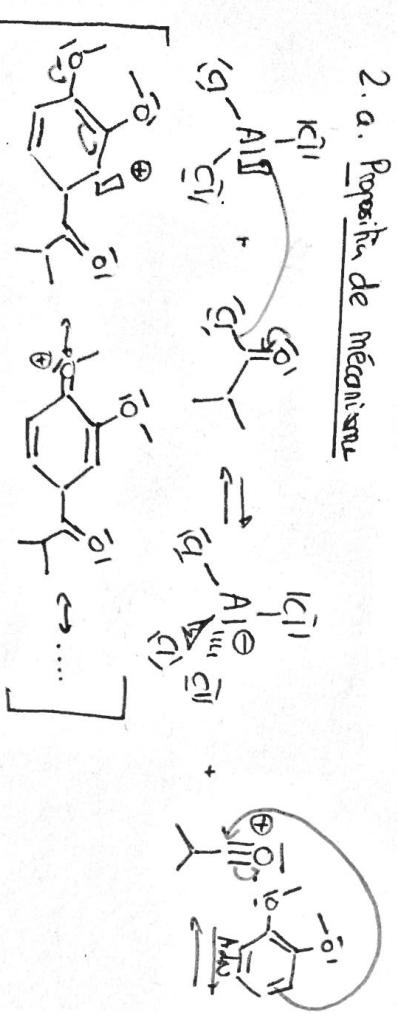


+ justification CIP

## 2. 1. Formles de Acr B:



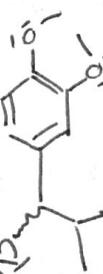
## 2. a. Proposition de Mécanisme:



b. In fact as minimum structure Al<sub>13</sub>D a quintet

c. L'hydrogène acide permet de faire des complexes

3.  
Stratis  
pp. c.



4. Néoadénie de X : cholécyste de 2-méthyl 3-oxo-5-

### 3.1. Schéma montage-Synthèse magnétique:

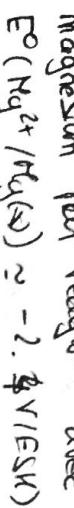
garde de  
cach

refrigerator  
Price 3 designs

—  
Pence

Lg: On peut aussi ajouter un flux de gaz nitré

2. Le magnésium peut réagir avec l'eau (fort réducteur)

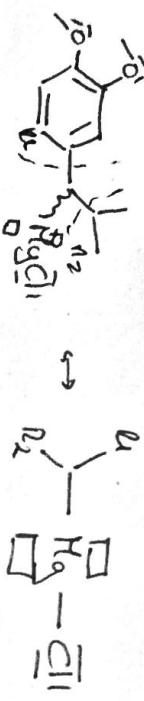


3. On introduit le mélange goutte à goutte à cause du couplage de Wertz :



4. a. L'ortho-phenylene possède deux doublets négatifs qui sont un excellent ligand bidenté

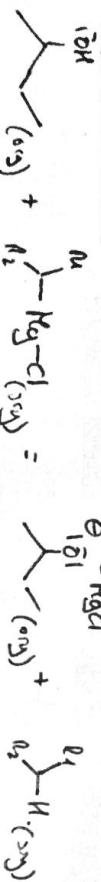
b. Structure de  $D_{111}$ :



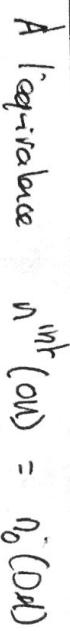
3. Le magnésium est un acide de Lewis, il va donc former un adduct de Lewis avec le magnésium



4. Équation de réactio-



5. Calcul d'ordre d'addition:



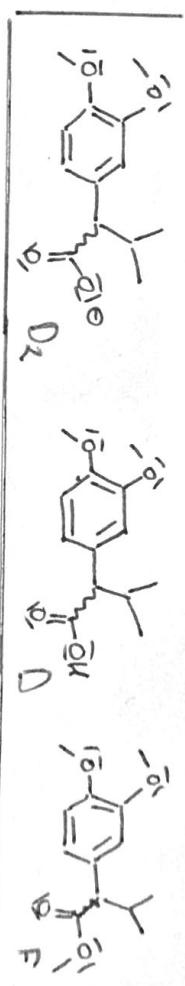
Or  $\xi_{max} = \frac{n(C_A)}{n(Mg)}$  le magnésium est le réactif limitant

$$\text{Donc } \left[ \frac{\rho^2}{\xi_{max}} \frac{n_0}{n(Mg)} \right] = \frac{(eV_{eq} H_2(g))}{n(Mg)}$$

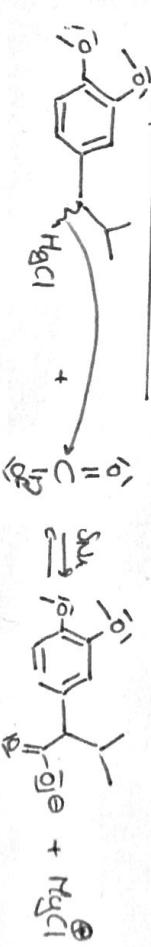
$$\text{A.N.: } \rho = \frac{0.1 \times 8.10^{-3} \times 24.31}{2.9}$$

$$\rho \approx 0.8\%$$

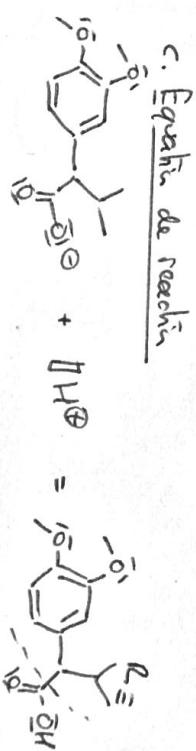
S. 1.a. Structures de  $D_2$ ,  $D$  et  $F$ :



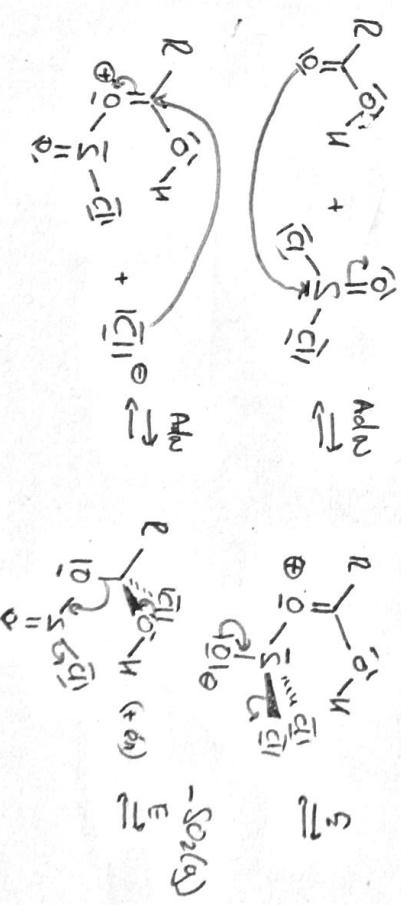
b. Proposition de mécanisme

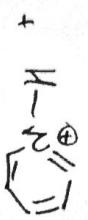
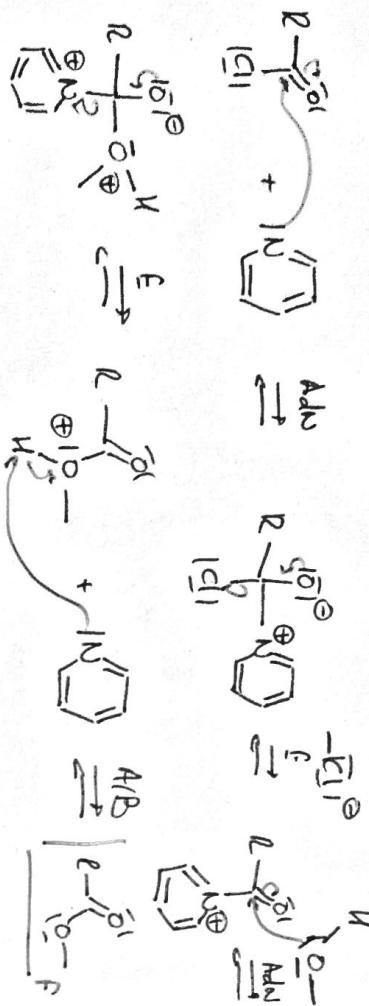
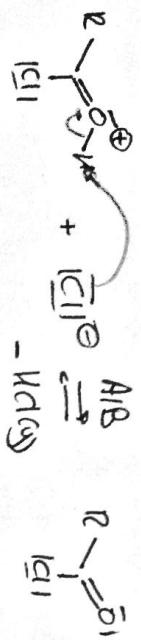


c. Équation de réactio-

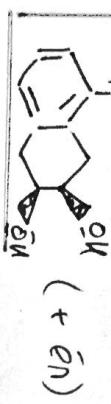


2. Proposition de mécanisme





1. Structure de H:

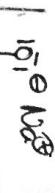


2. Nicotinol:

1. Structure de H:
2. Nicotinol:



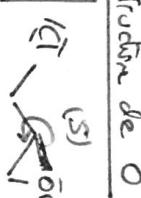
1. Il se forme 2 carbones asymétriques
2. On obtient 2 stéréoisomères (diol syn)



2. Structure de N:

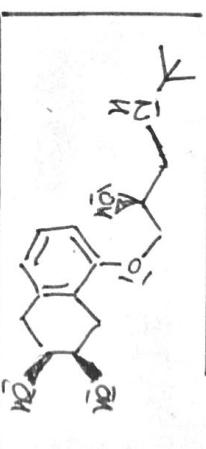
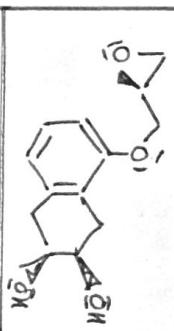
1. Ce sont des oxoniums (ionage non supposée dans un mir)

### 3. Structure de O



Il existe 2 énantiomères (1 centre stéréogène fin)

Structure de P:



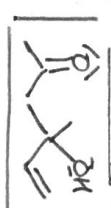
Exercice 1B:

$\alpha$ -étones  $\Rightarrow$  additions en 1,4 ou 1,2  
Contrôle orientation  $\Rightarrow$  additions 1,4 préférées

Addition 1,4:

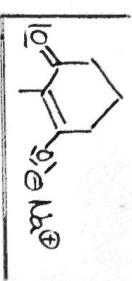


Addition 1,2:



Exercice 2C

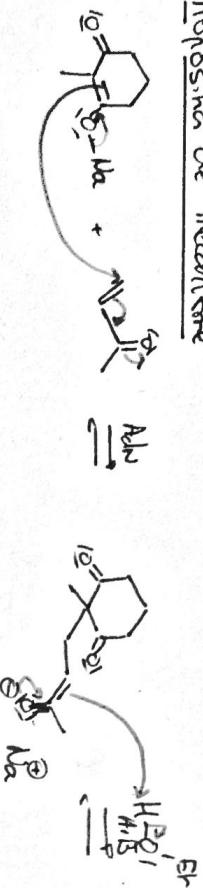
I. Structure de Z:



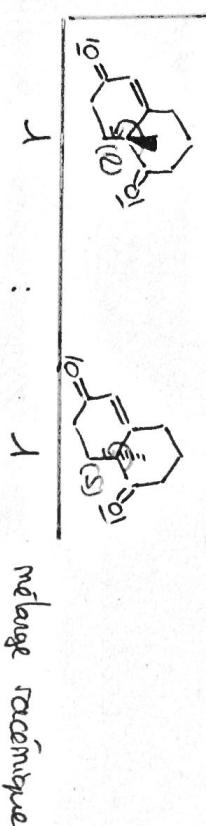
Il est formé également par le proton est le plus facile (effet mésomère stabilisant + indateur attracteur des C=O).  
 $pK_a$  ( $\text{H}_2\text{O}^-$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ )  $\approx 20$ .

$$\text{pKa} (\text{H}_2\text{O}^-, \text{H}_2\text{O}) \approx 20$$

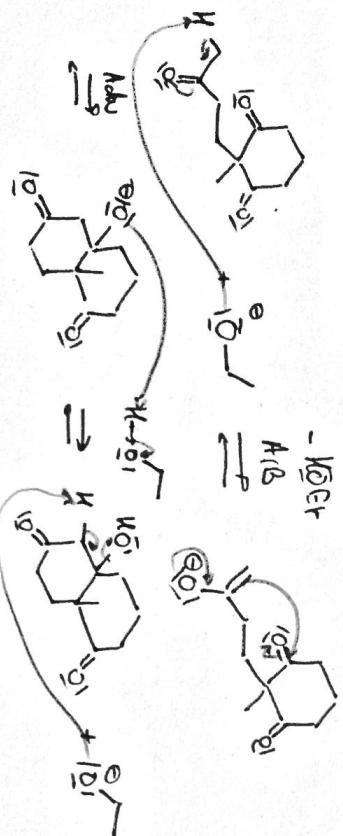
2. Proposition de mécanisme



3. Propriété CP/H de Z:

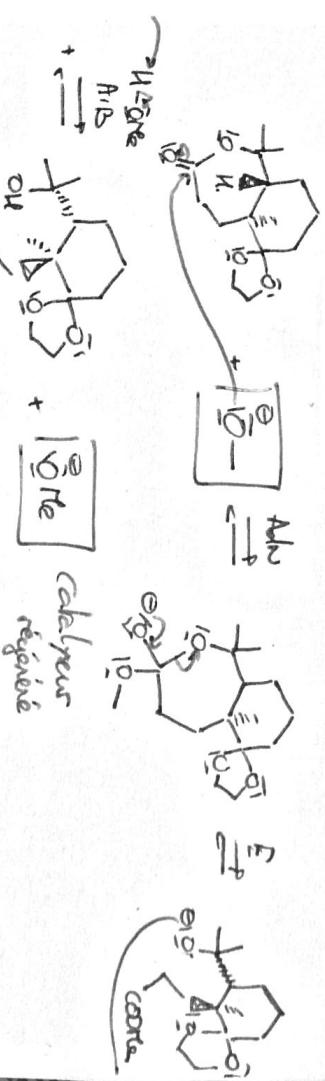


4. Proposition de mécanisme

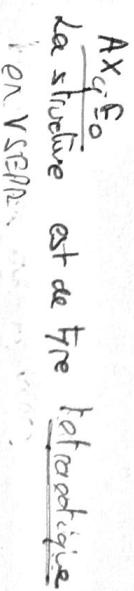


II. Formation d'une lactone (ester cyclique)

2. Proposition de mécanisme:



3. Schéma de levier de Pock



Valeur des angles: 109.20

On a : - aldolisation  
- cyclisation

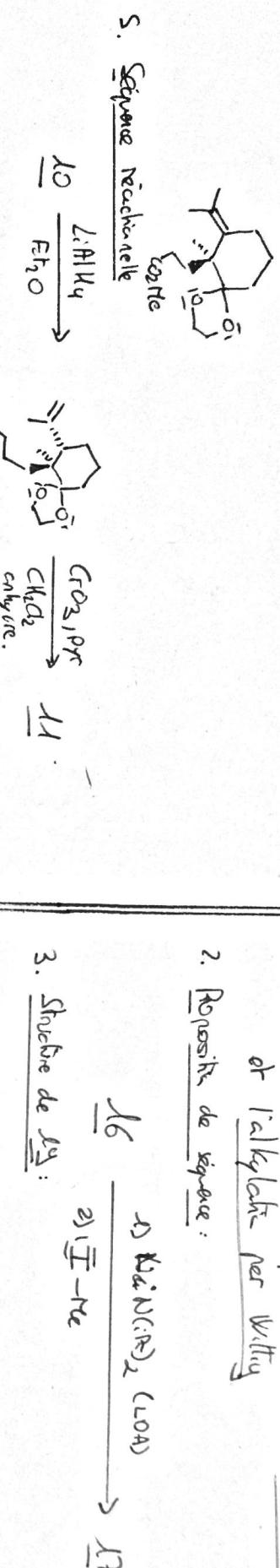
$[\alpha]_D^{25}$  est le nœud rotatoire de Z à 25°C sous la racine D du sodium

ce moins signifie que l'axe de rotation tourne dans le sens

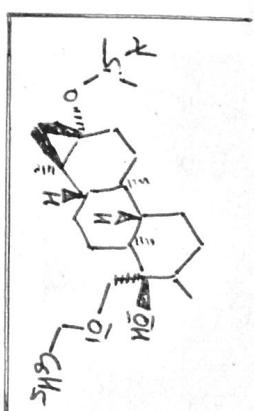
le bas.

4. Structure de  $\Delta^4$

- III
1. Protection du carbonyle contre la réduction :  $\text{LiAlH}_4$  et l'alkylat par Wittig
  2. Réposition de séquence :



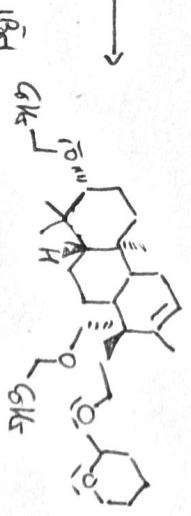
La nullité est due à la présence de 2 protons en  $\alpha$  des tétraméthyles



4. Séquence réactionnelle :

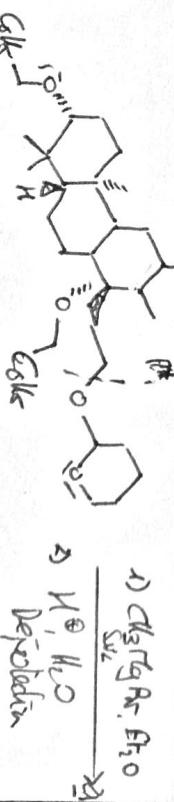
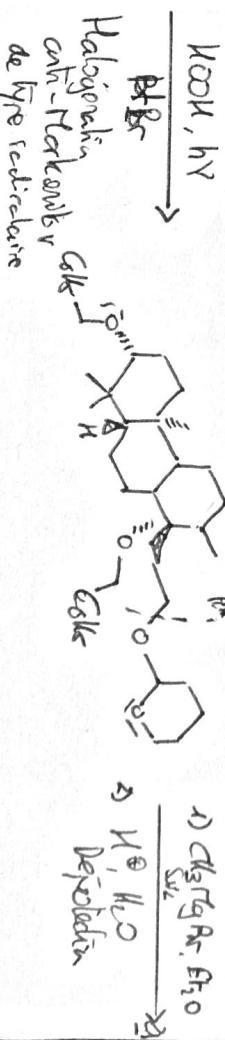


Protection alcool



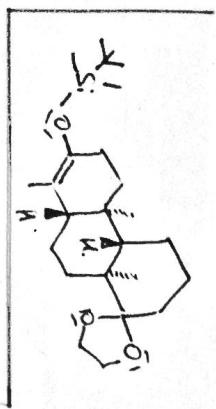
$\xrightarrow{1) \text{CH}_2=\text{CH}_2 \text{ Ar, Et}_3\text{O}^\oplus$

$\xrightarrow{2) \text{H}^\oplus, \text{H}_2\text{O}$



$\xrightarrow{1) \text{CH}_2=\text{CH}_2 \text{ Ar, Et}_3\text{O}^\oplus$

$\xrightarrow{2) \text{H}^\oplus, \text{H}_2\text{O}$



5. L'imidazole est :

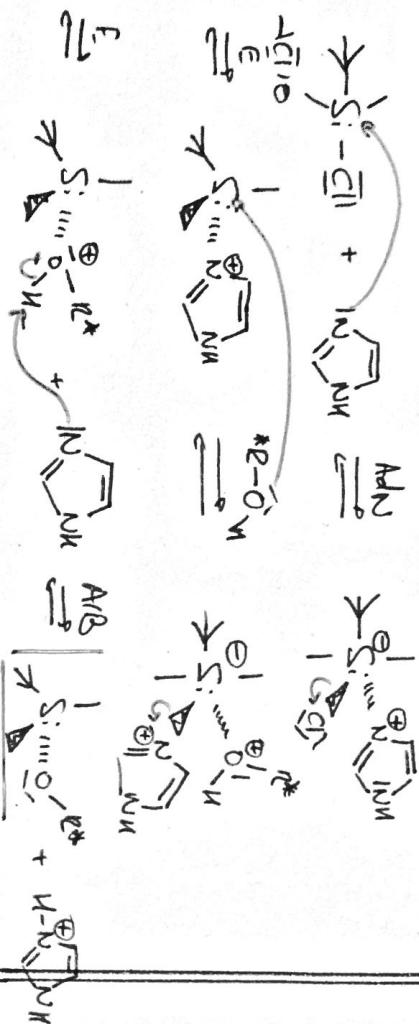
- cyclique
- plan
- possède  $\sigma-\pi$  (4n+2)

$\Rightarrow$  le composé est horsatome dans la règle de Woodward

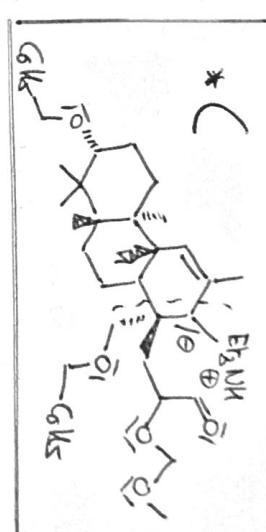
$(\text{O}=\text{N}-\text{V})$  est le plus accessible, et donc ne participe pas

6. Rq: l'énium est bas, on ne peut avoir la même réactivité à l'égard du silicium est le carbone du fait de l'hypervalence du silicium (ne respecte pas forcément la tétravalence)

### Proposition de mécanisme:



### b. Proposition de mécanisme

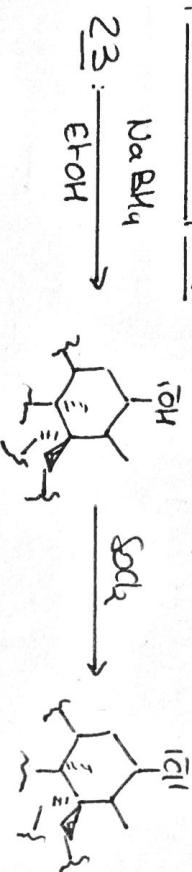


7. Il s'agit du mode de réaction d'élimination de la liaison  $\text{C}=\text{O}$ .

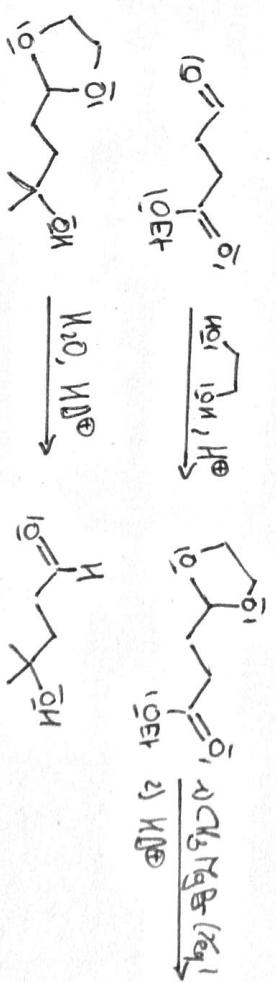
Rotation chimioselective sur un des hydrogènes les moins encombrés

### IV

#### 1. Proposition de séquence



### Exercice 1c:



### 2. Propriétés de condensat.

$$25 \xrightarrow{\text{O}_2\text{O}_4(\text{E}) \text{ avec}} 26$$