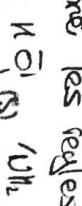


Exercice 1A

1. D'écrire les règles CIP,

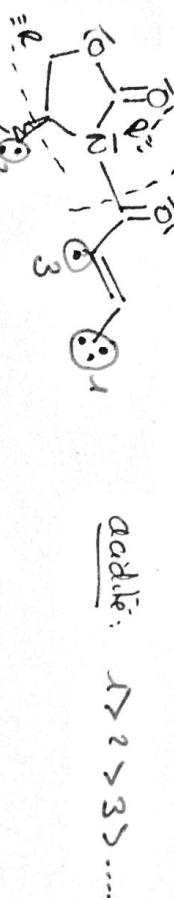


2. On distille l'éthanol sous produit de la réaction. L'intérêt est de tirer l'équilibre dans le sens direct.

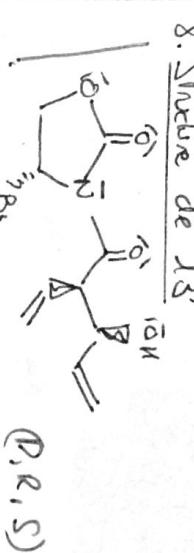
3. Composé 4: SO_2 (chlorure de thianyle)

On convertit un groupement carbonyle en groupement plus réactif

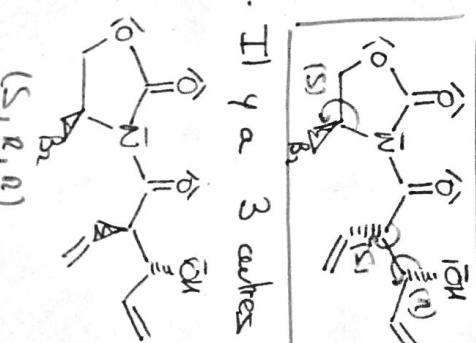
4. Identification des rotations les plus actives:



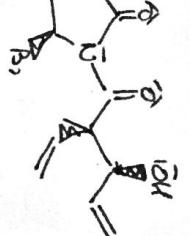
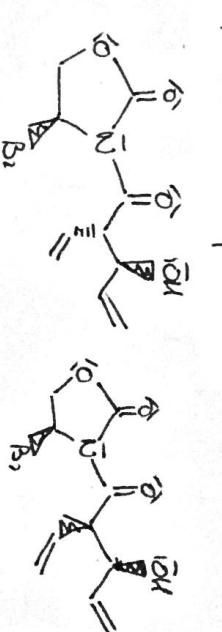
ordre: $1 > 2 > 3 > \dots$



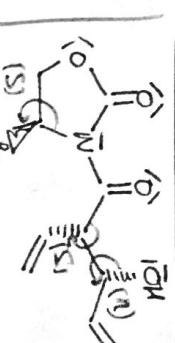
8. Structure de L^3



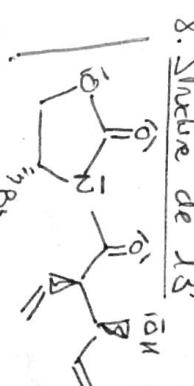
Ces composés sont des diastéréoisomères.



7. Il y a 3 autres stéréoisomères possibles



(S, S, R)



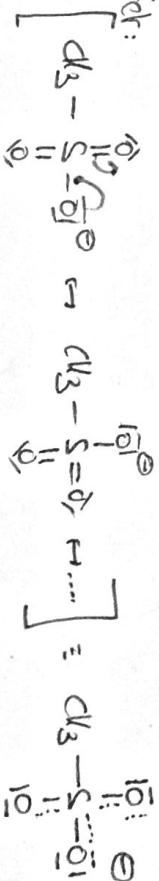
(R, R, S)

On obtient l'énantiomère de L^3 car la réaction est énantiométriée. (étant de l'acquisition conduisant à L^3) est minor de celui conduisant à L^3 .

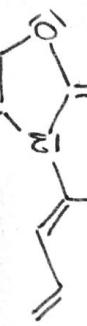
9. La protéin par le groupement TBS est sensible à l'environnement. On polymérisation sélectivement l'acide primaire.

10. On substitue un groupement trifluoroéthyle (CH_2CF_3) sur l'hydrogène qui permet d'en former un excellent groupement parteur.

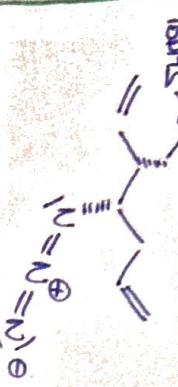
En effet:



5. Structure de L^2 :

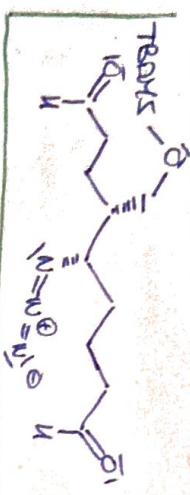


11. Structure de J_7 :

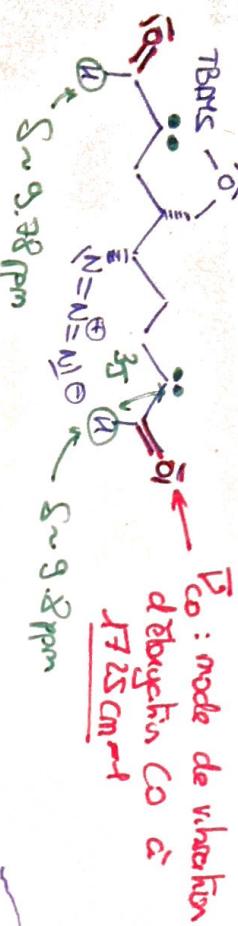


On attaque en anti du groupe pectalate trifluoro (Inversion de Weller)

12. Structure de J_8 :



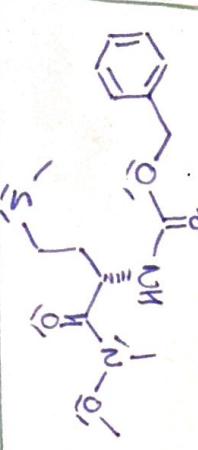
13. Différences des signaux:



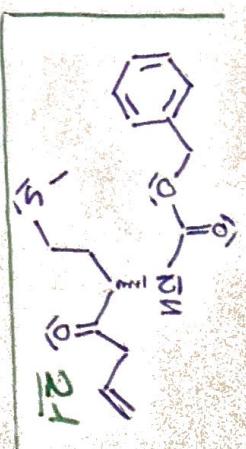
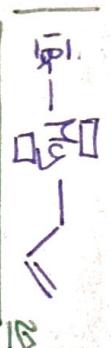
H sont voisins de deux rotors \Rightarrow multiplicité 3
 P: S sont différemment affectable là. On peut conclure sur le caractère plus donneur de la branche de gauche et cause du ch₂ mais l'effet est faible.

15. On se place lors de l'étape de formylation sans produit de Ue. on pourra détrier de manière accélérée

16. Structure de J_9 :



17. Structure de 20 et 21:



18. Calcul du rendement:

$$\left\{ \begin{array}{l} m(\text{J}_9) = 21.5 \text{ g} \\ m(21) = 18.4 \text{ g} \end{array} \right. \quad \text{avec } \frac{m}{m} \text{ le réactif limitant}$$

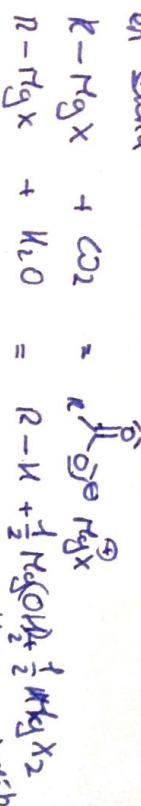
$$\mathcal{L} \hat{=} \frac{n(21)}{n(\text{J}_9)} = \frac{m(21)}{m(\text{J}_9)} \times \frac{M(\text{J}_9)}{M(21)}$$

$$\begin{aligned} \text{A.N.:} \\ M(\text{J}_9) &= 15 + M(\text{C}) + 22 M(\text{H}) + 2 M(\text{N}) + 4 M(\text{O}) + M(\text{S}) \\ M(\text{J}_9) &= 326 \text{ g/mol}^{-1} \\ \text{De même, } M(21) &= 307 \text{ g/mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\mathcal{L} = \frac{18.4}{21.5} \times \frac{326}{307} \approx 0.91$$

\Rightarrow La réac_h a un rendement $\approx 91\%$

18. Argon: Empêcher l'introduction de CO₂ et H₂O atmosphérique en sèche



Débile éther anhydre: Empêcher l'ajout de H₂O qui détruit l'argono magneux \oplus stabilise le l'argano magneux avec un solvant basé de Lewis

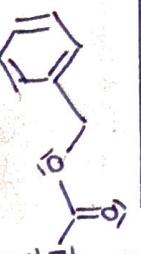


Ajut goutte à goutte: Limiter les réactions de coplage de

Wülfen



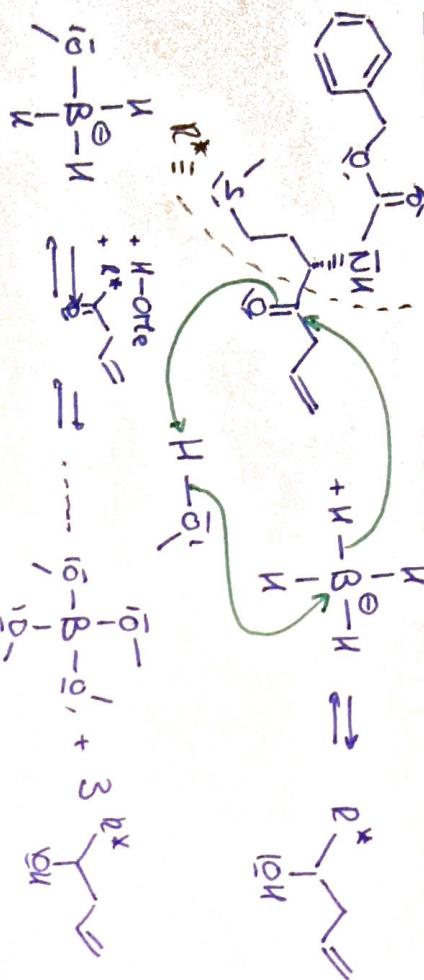
20. Structure de 22:



I) γ à polyalkylation
de l'estér



21. Proposition de mécanisme



Rq: Ce mécanisme à 3 étapes simultanées est le seul démontré. Attention, beaucoup de "faux" mécanismes circulent (notamment dans les livres de prépa)

- En réalité, les 4 H ne réagissent pas. En général cela s'arrête à 3 mais ne vous compliquez pas la vie

22.

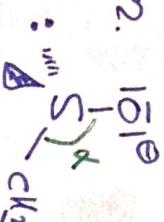
$$\text{S}^{\bullet} \text{R} = 23 \quad \text{no}(\text{S}) + 2\text{no}(\text{CH}_2) = 0$$

$$\Rightarrow \text{no}(\text{S}) = -\text{II}$$

$$\text{no}(\text{S}) + 2\text{no}(\text{CH}_2) + \text{no}(\text{O}) = 0$$

$$\text{S}^{\bullet} \text{R} = 24 \quad \Rightarrow \text{no}(\text{S}) = 0$$

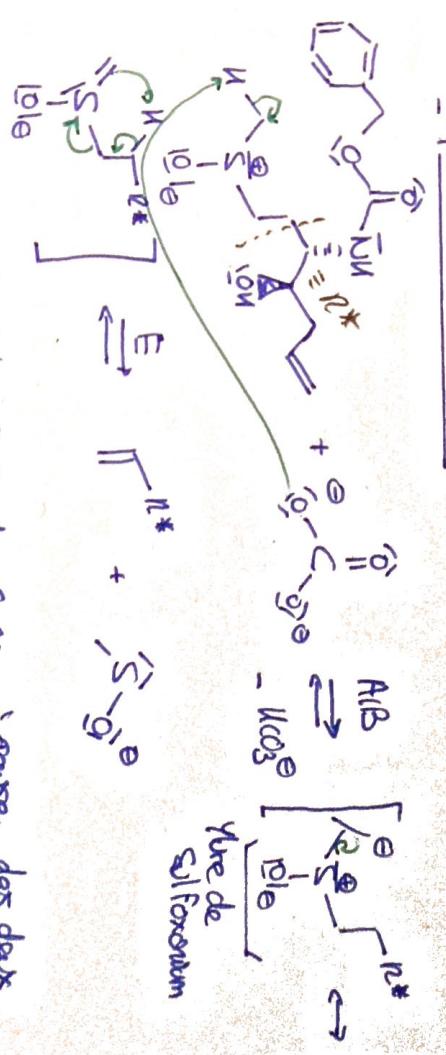
22.



Si la réaction était la même, on aurait un angle de

$$105.3^\circ$$

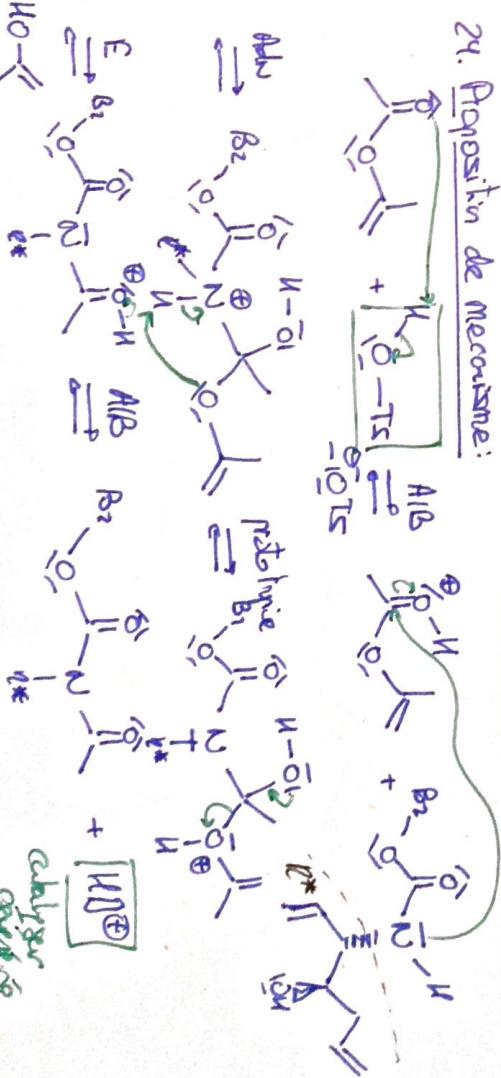
23. Proposition de mécanisme :



Rq: On introduit 2 g de CaCO3 à cause des deux sites en α du sulfoxide et la légère dépolariation de l'alcâol

- Analogie avec les phosphores dans Wittig

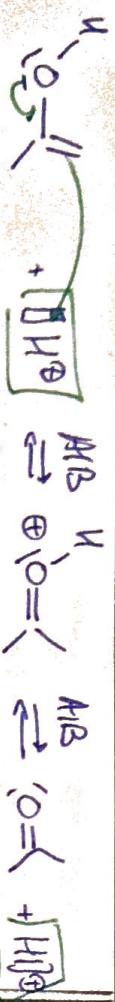
24. Proposition de mécanisme:



On augmente de +II de nombre d'oxydation

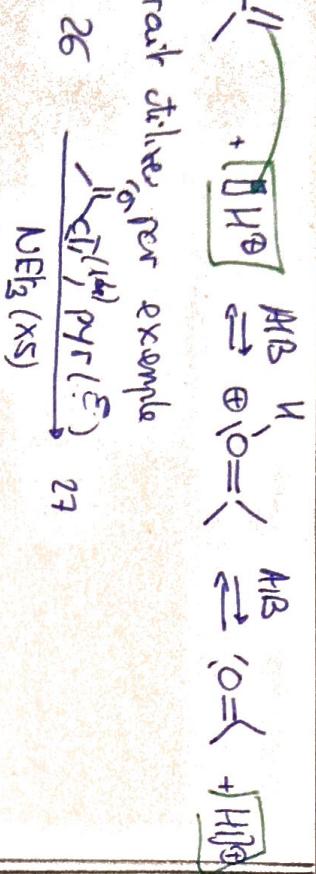
$\text{En rotatin de Gilloisie, } \text{Al}_2\text{E}_2$

Géométrie est correcte



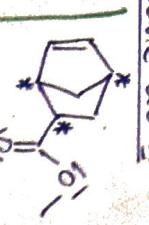
25. ON POURRAIT FAIRE UN EXEMPLE

25. By contrast, one per example



Exercice 4B

1. a. Structure de A



b. Il y a 3 centres stéréogénétiques. Il existe au maximum

$2^3 = 8$ stéréoisomères de configuration.

Du fait de la contrainte du b-cycle, on en aura que

4 possibles

c. Stéréoselectivité: Il s'agit de la formation préférentielle

d'un stéréoisomère par rapport à un autre.

Si ces stéréoisomères sont des enantiomères, on parle

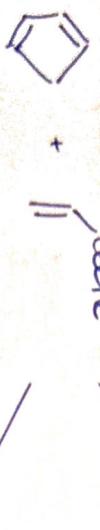
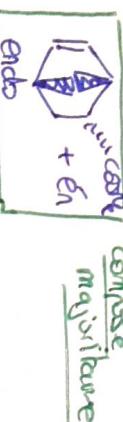
d'enantioselectivité. Quantifiée par l'excès énantiomérique.

Si ces stéréoisomères sont des diastéréoisomères, on

parle de diastéréoselectivité. Quantifiée par l'excès

de diastéréoisomère.

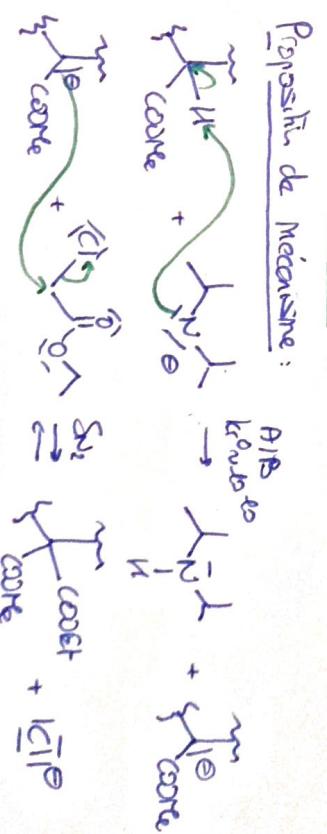
Cas présent: La règle de Fonda régit la diastélectivité de la réaction



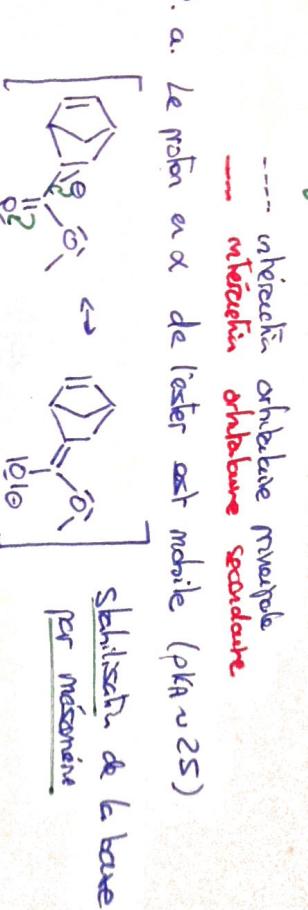
d. K. Cyclopentadiène: $4e^- \pi$

Ester: $8e^- \pi$ ($1e^- \text{C}\equiv\text{C}$, $2e^- \text{O}_5$, $2e^- (\text{CH}_3)$)

Interactions dominante avec l'ester d'éthyle le plus faible

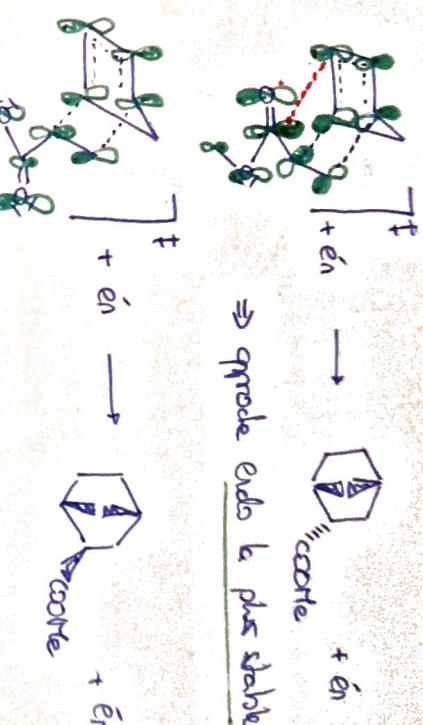


Proposition de Mécanisme:



→ interaction orbitale mixte
stabilisation de la base par mesomérie

b. Structure de B:



→ grande endo la plus stable

+ én + én



+ én + én



+ én + én



+ én + én

→ interaction orbitale mixte
stabilisation de la base par mesomérie

→ interaction orbitale mixte
stabilisation de la base par mesomérie

→ interaction orbitale mixte
stabilisation de la base par mesomérie

→ interaction orbitale mixte
stabilisation de la base par mesomérie

→ interaction orbitale mixte
stabilisation de la base par mesomérie

→ interaction orbitale mixte
stabilisation de la base par mesomérie

→ interaction orbitale mixte
stabilisation de la base par mesomérie

→ interaction orbitale mixte
stabilisation de la base par mesomérie

→ interaction orbitale mixte
stabilisation de la base par mesomérie

→ interaction orbitale mixte
stabilisation de la base par mesomérie

→ interaction orbitale mixte
stabilisation de la base par mesomérie

→ interaction orbitale mixte
stabilisation de la base par mesomérie

→ interaction orbitale mixte
stabilisation de la base par mesomérie

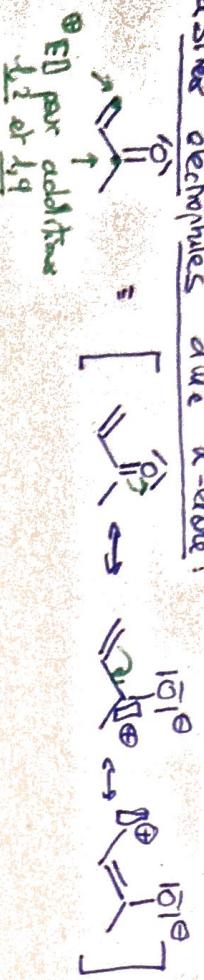
→ interaction orbitale mixte
stabilisation de la base par mesomérie

→ interaction orbitale mixte
stabilisation de la base par mesomérie

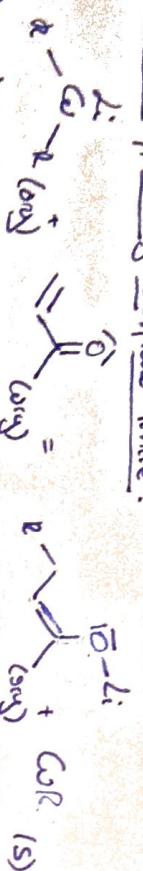
→ interaction orbitale mixte
stabilisation de la base par mesomérie

→ interaction orbitale mixte
stabilisation de la base par mesomérie

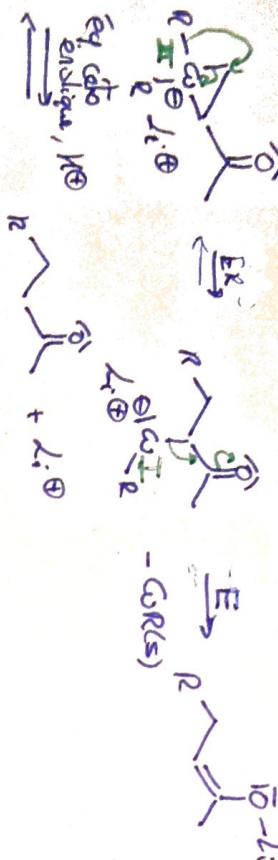
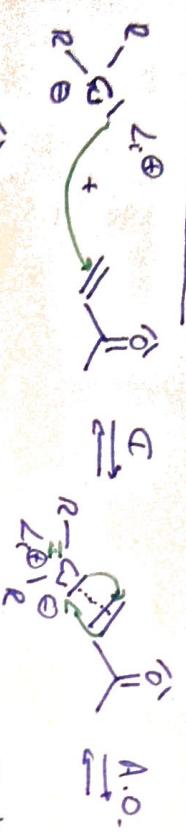
3.5.5 Réaction électrophiles due α -épine



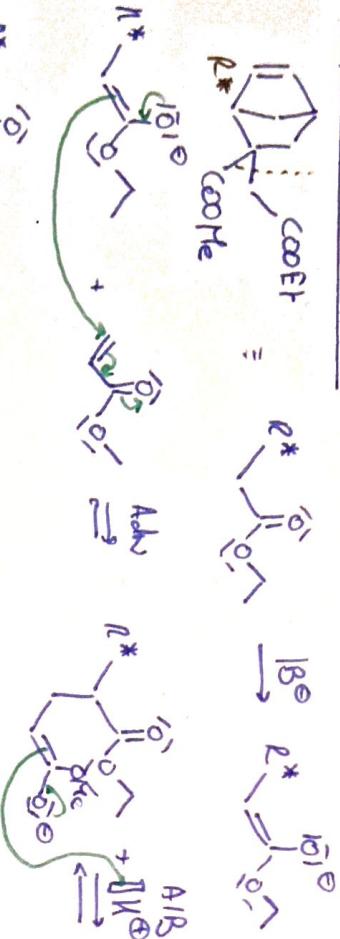
Réaction type oligosubstituée lithié:



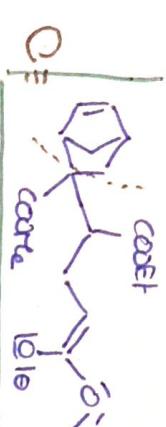
Proposition de mécanisme:



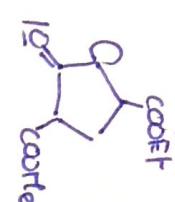
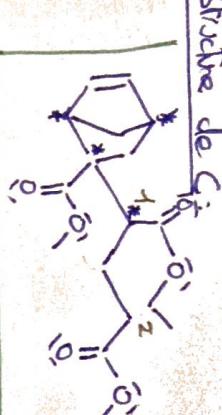
b. Proposition de mécanisme:



d. Proposition de mécanisme:

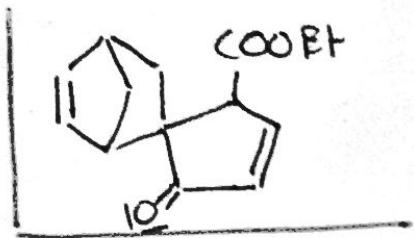


c. Structure de la base:



Rg: La stéréochimie est marquée par la configuration de départ de l'âtre C faisant la liaison au cycle.

S. Structure de E:



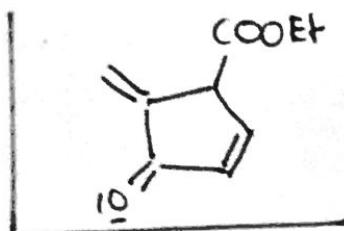
6. a. $\Delta rS^\circ < 0$

b. Exothermique $\Rightarrow \Delta rH^\circ < 0$

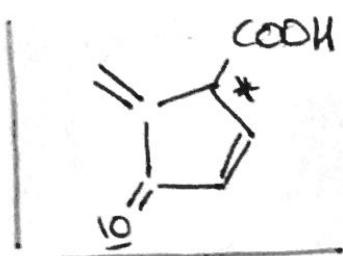
$$\Delta rG^\circ = \Delta rH^\circ - T\Delta rS^\circ$$

$$\exists T_i \mid \Delta rG^\circ(T_i) = 0 \Rightarrow T_i = \frac{\Delta rH^\circ}{\Delta rS^\circ} > 0$$

C. Structure de F:



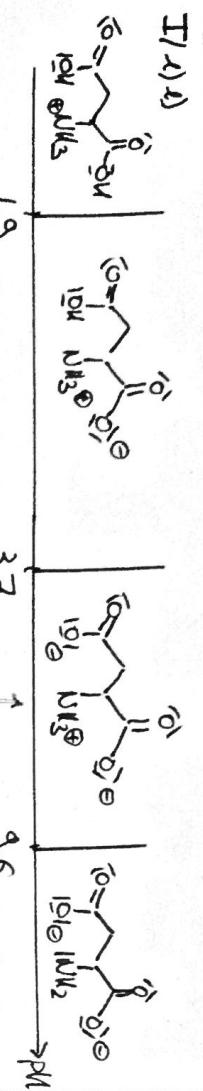
7. Structure de la sorcomycane:



Elle possède un centre stéréogène

Parce mode de synthèse, on obtient un mélange racémique (aux deux composés énantiomère utilisés pour induire de la chiralité)

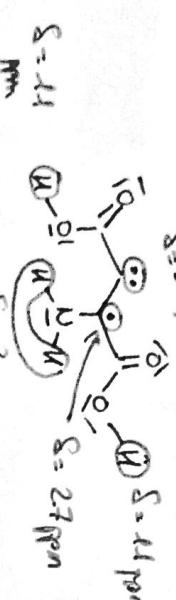
Exercice 1C



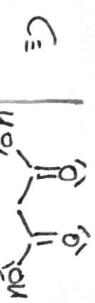
2) La forme de type A $\text{R}-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{H})-\text{COO}^-$ est la forme prédominante à $\text{pH}=7$

3) Attribution:

$\delta = 3.8 \text{ ppm}$



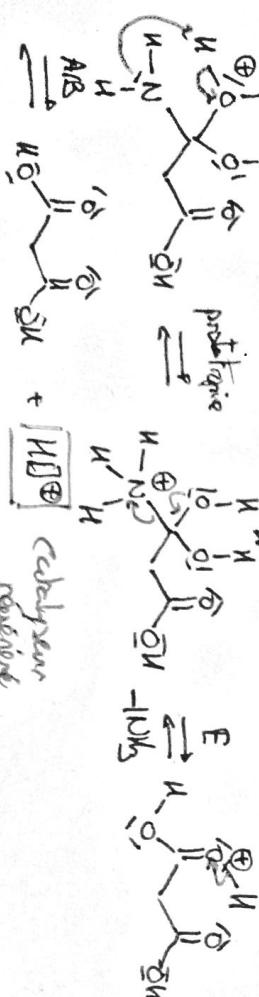
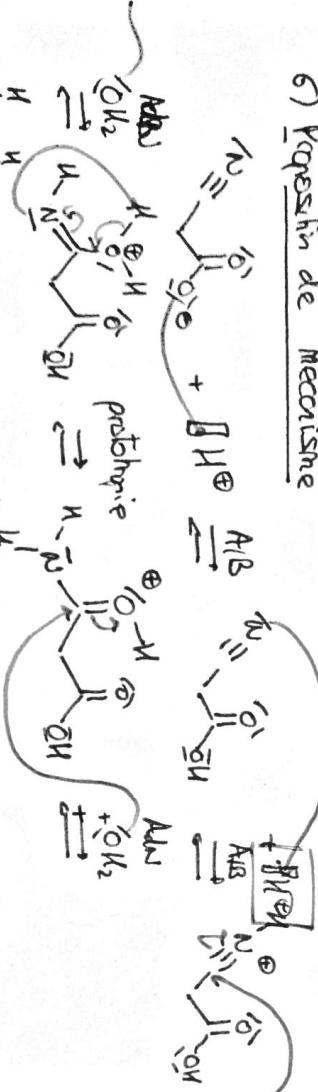
4) Formules semi-développées.



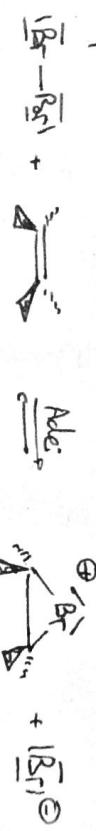
5) On veut empêcher la formation de :

- KCl \oplus diminuer l'électrophilie de l'acide carboxylique en le déprotônant.

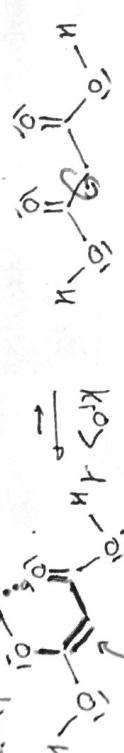
6) Proposition de mécanisme



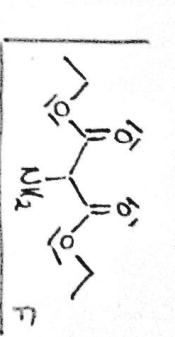
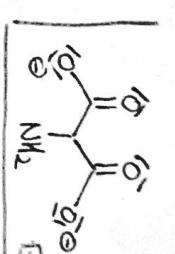
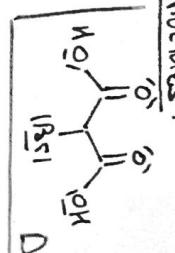
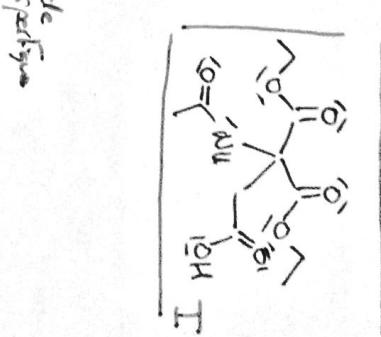
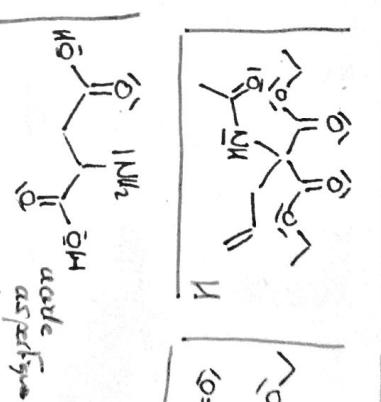
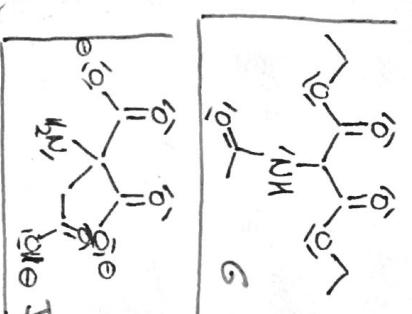
7). Le chlore est l'électrophile, il permet la formation d'un intermédiaire pour bromonium



• Comparaison de la stabilité:

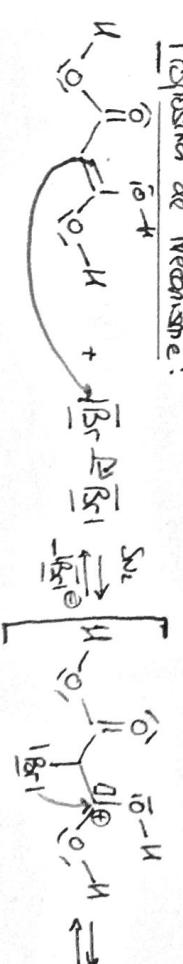


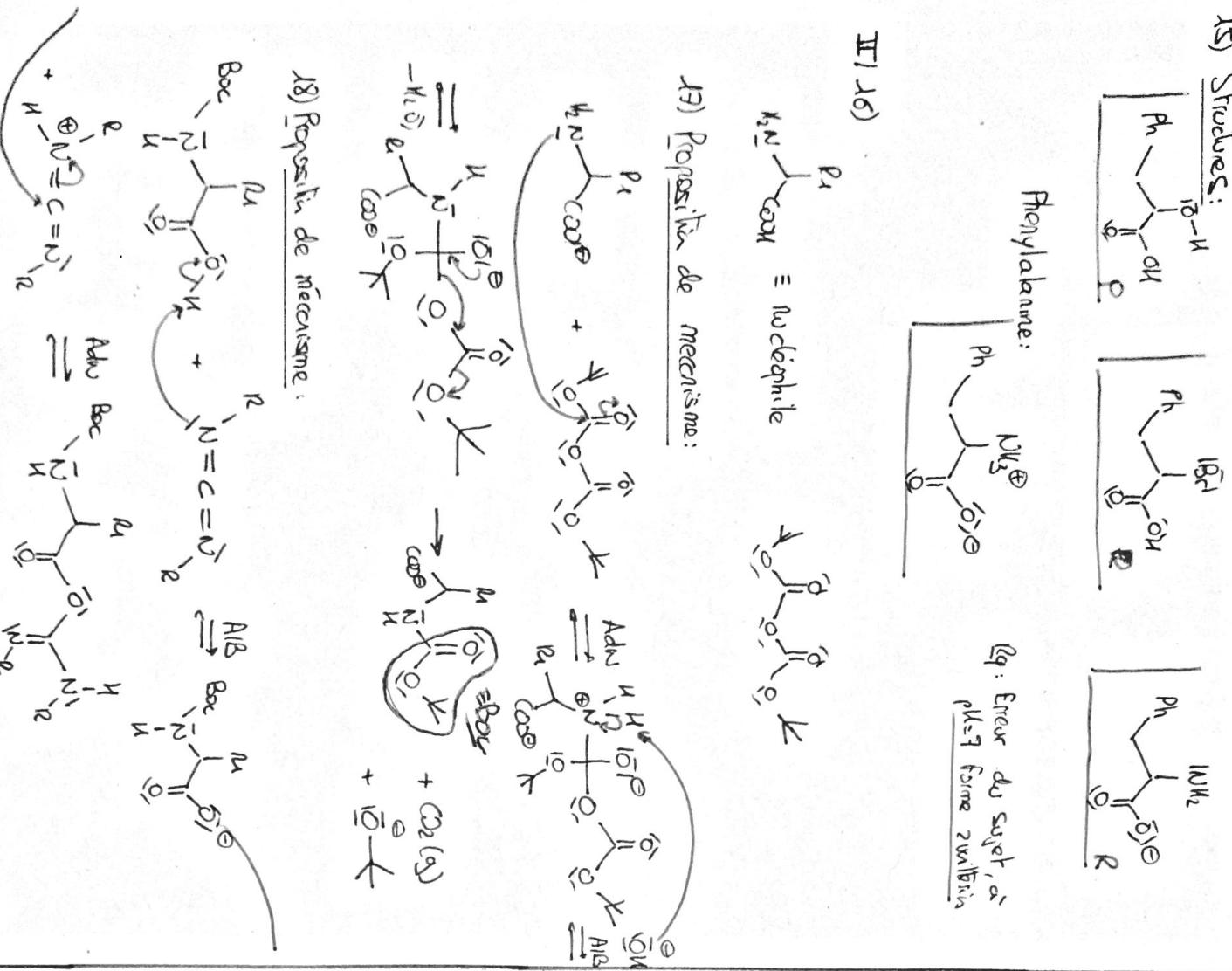
conjugaison $\pi/\pi/\pi/\pi$
liaison $\text{O}-\text{Br}$
mésomorphisme



En solvant anhydre, la stabilité intramoléculaire est en faveur de la forme énolique.

- On s'intéresse ici à la HO de l'acide napolique qui montre que l'addition se fait en D_2O par un réactif sous contrôle ortho-labile (espèce n° 10)





Rq: Erreur du sujet à pH=7 forme 2 équilibre

