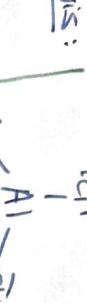


exercice 1A:

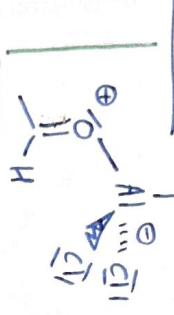
1. ~~SN2~~ doit se placer sous carbone carboxylique. L'état de transition doit être réélectro dirigé le postérieur de Hammett

2. Lewis:

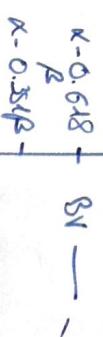


VSEPR: Composé $\text{AX}_3 \Rightarrow$ Géométrie triangulaire plan

3. Formule de Lewis: ICl_3



4.

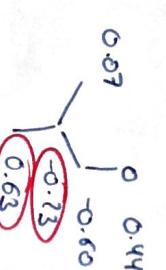
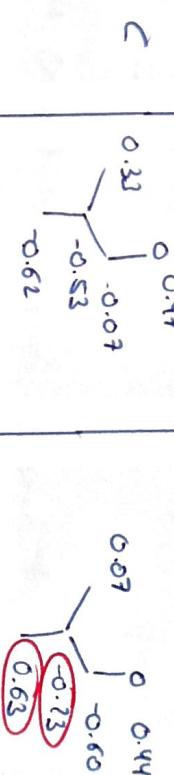


additif

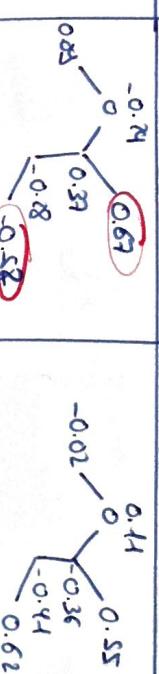
plus proche en énergie
 \Rightarrow plus réactif

On cherche à savoir qui est le nucléophile et l'électrophile

$$\begin{aligned} A/B &|F_{\text{HO}}(A) - F_{\text{HO}}(B)| = 0.557 |\beta| \\ |F_{\text{HO}}(B) - F_{\text{HO}}(A)| &= 1.527 |\beta| \end{aligned}$$



7.



On cherche à savoir qui est le nucléophile et l'électrophile

$$\begin{aligned} A/C &|F_{\text{BV}}(A) - F_{\text{HO}}(C)| = 1.521 |\beta| \\ |F_{\text{BV}}(C) - F_{\text{HO}}(A)| &= 0.903 |\beta| \end{aligned}$$



(ce sont les régio isomères majeuritaires)

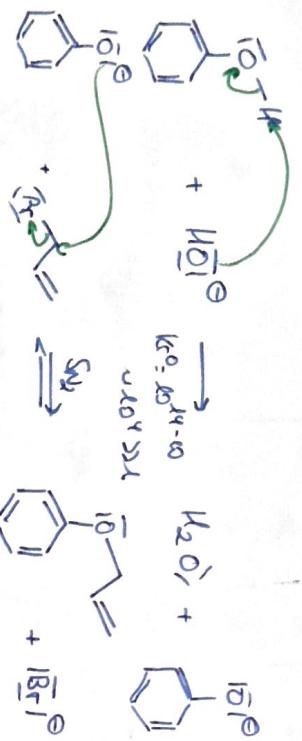
6. A: $8e^-$ ($4e^-$ C, $2e^-$ O, $2e^-$ CH_3)
 B: $6e^-$ ($3e^-$ C, $1e^-$ O, $2e^-$ CH_3)
 C: $6e^-$ ($3e^-$ C, $1e^-$ O, $2e^-$ CH_3)

Exercice 7A:

1. Il faut former un étheroxyde par réaction de Williamson

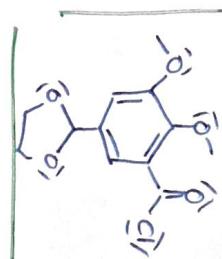
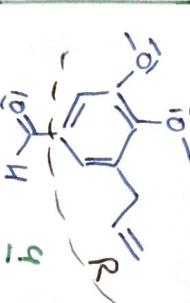


Réaction de Williamson



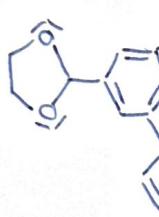
2. On fait de nouveau une réaction de Williamson

On chauffe.

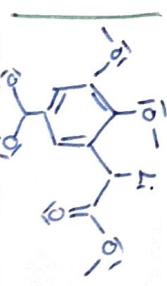


3. On réalise une acétoxylation pour protéger l'aldehyde.
Après porter dans un acide soluble en milieu organique,
acide fort utilisable et quantié catalytique.

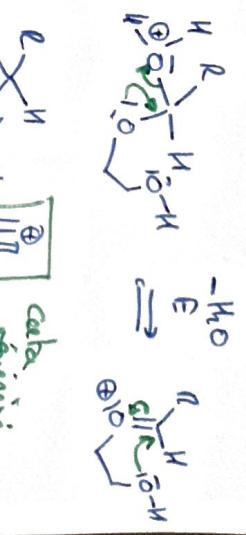
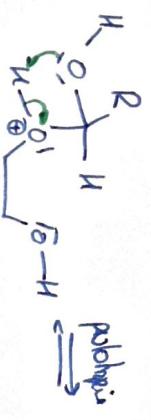
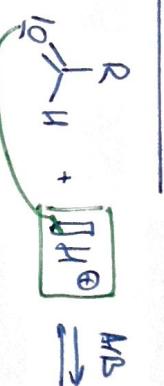
Structure de S:



4. Structure de T:
LDA à un pH au-delà de 35 \Rightarrow La réaction est quantitative



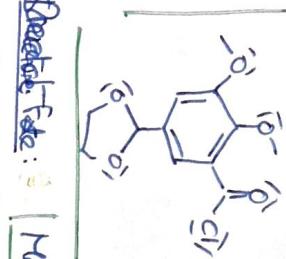
Réaction de Williamson



4. On peut faire un drage oxydatif:

- $\text{KMnO}_4 / \text{KIO}_4$ (donne directement CO₂)
- $\text{OSO}_4(\text{cat}) / \text{NaIO}_4$ puis $\text{CO}_2 / \text{HgSO}_4$ dont CO_2 (réactif de Jones)

5. Structure de T:



6. Structure de T: Méthanol

On a formé un ester maléique.
Cette réaction est une réaction d'estérification.

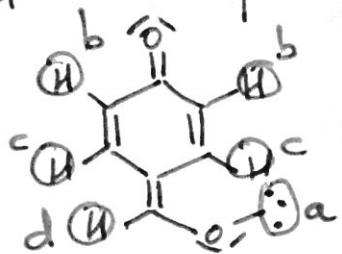
7. Le seul hydrogène mobile, est celui en α de la formate- COM^- et sa position longiligne. Son pKa est < 25

Identificación de la:

1. $C_8H_8O_2$

$$n_I = \frac{2n_C + 2 - n_H}{2} : 5 \text{ insaturaciones}$$

2.	S	Int	Multiplicidad	Allotrofia
	9.8	3	singlet	d
	7.4	2	d	b
	6.9	2	d	c
	3.9	1	s	a



3. Bandas vibracionales:

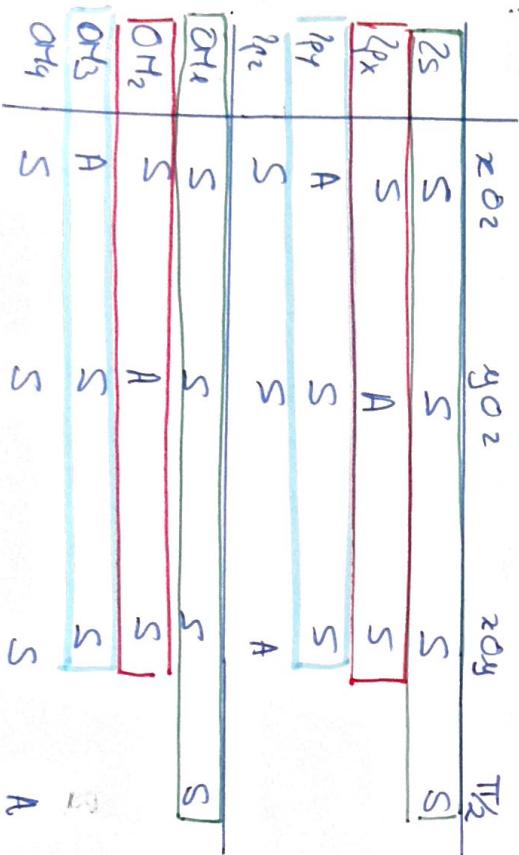
$$\gamma = 3035 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \text{CH aromáticos}$$

$$\gamma = 2961 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \text{CH } sp^2 \text{ no aromáticos}$$

$$\gamma = 1702 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow C=O$$

$$\gamma = 1601 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow C=C$$

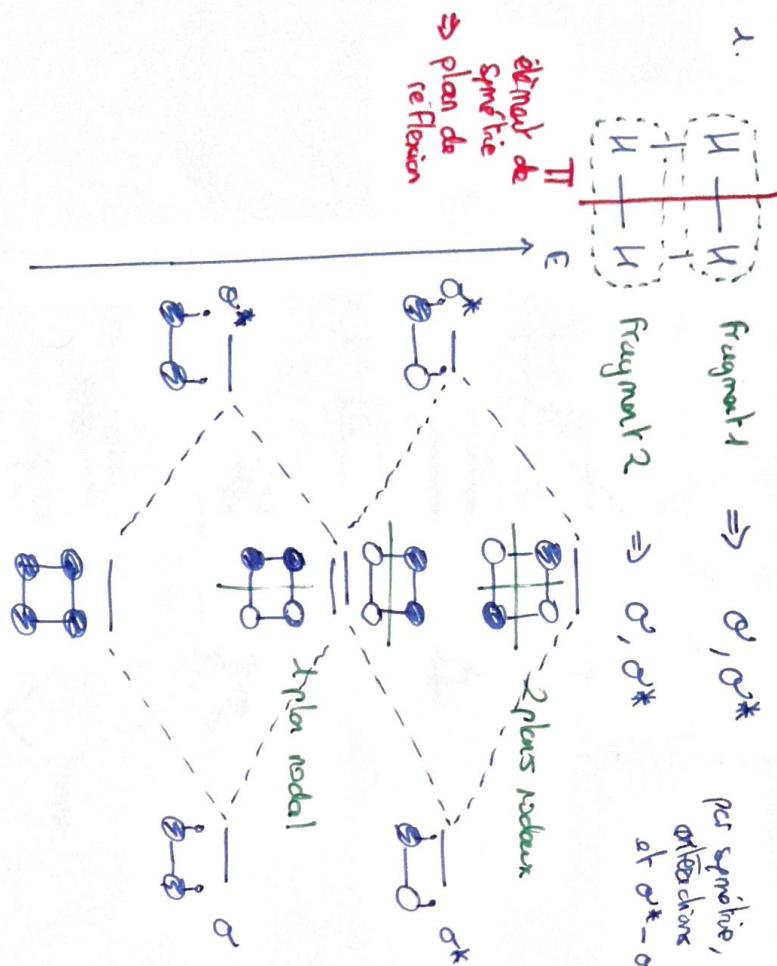
Exercice 18.



2. Par le C, on doit considérer les orbitales de valence :
comme base : $[2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z]$

Schéma:

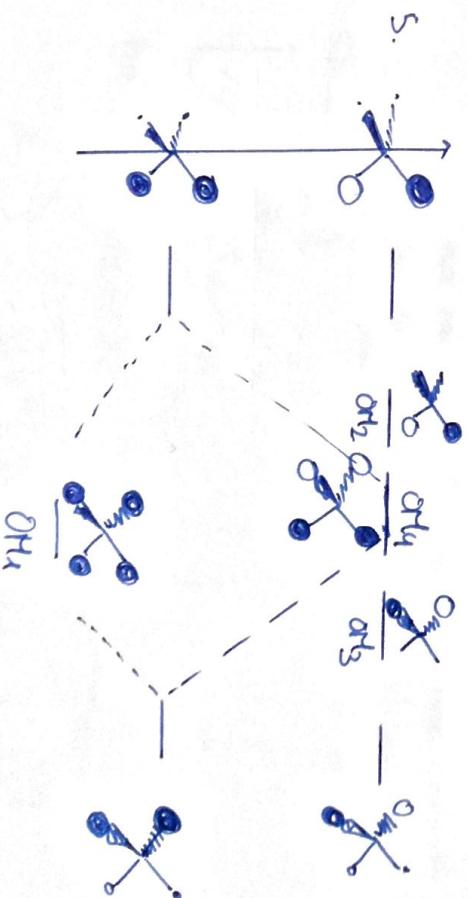
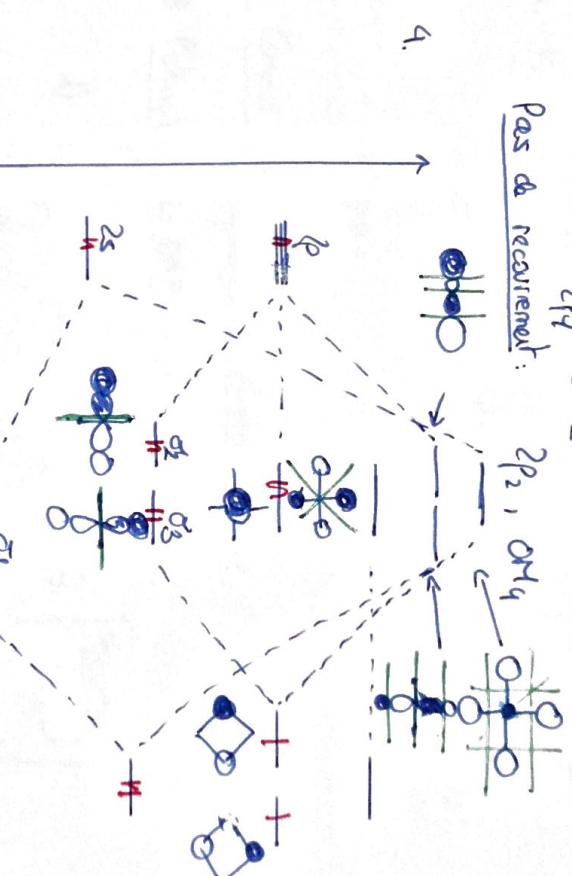
$$(\sigma_1)^2 (\sigma_2)^2 (\sigma_3)^2 (\pi_2)^2$$



- plans nodaux le long de l'axe 2

À l'état fondamental:

$$(\sigma_1)^2 (\sigma_2)^2 (\sigma_3)^2 (\pi_2)^2$$



3. Recouvrement:

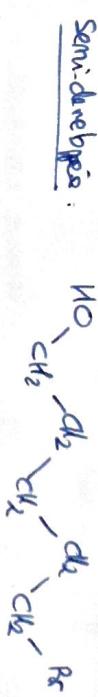
$$\begin{aligned} 2s &= \sigma_1 \\ 2p_x &- \sigma_2 \\ 2p_y &- \sigma_3 \\ 2p_z &- \sigma_4 \end{aligned}$$

Exercice 2B:

1. QMP est une molécule achirale car elle est superposable à son image par un miroir

2. Formule:

- semi-développé:



- topologique:



Compound C:



3. Potentiel de DNP:



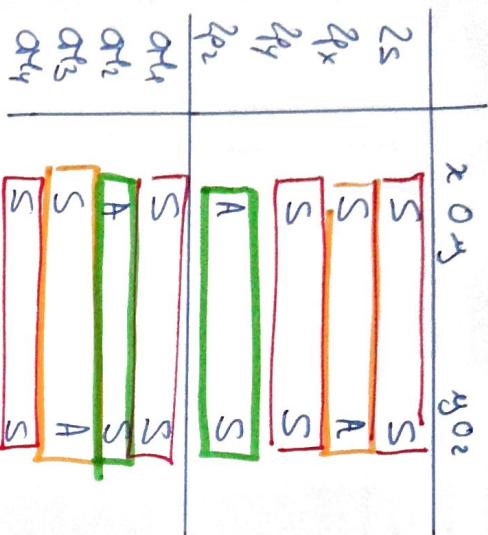
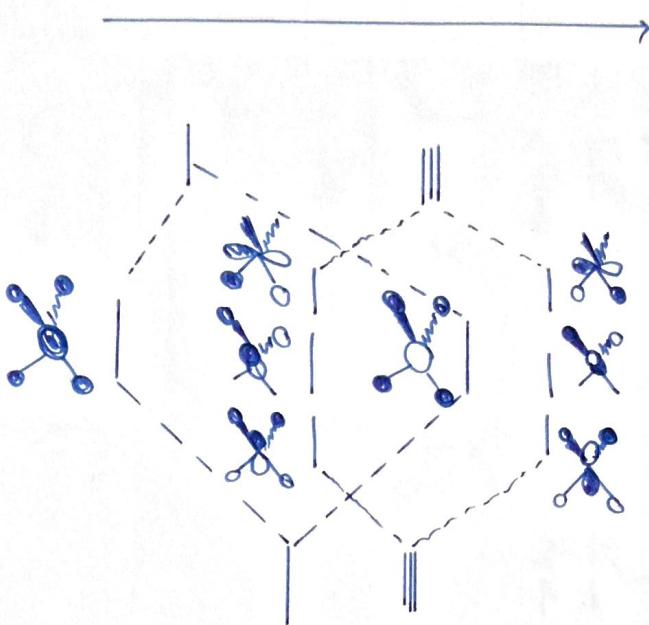
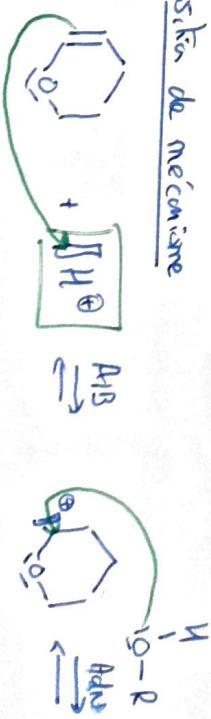
La forme protonée dominante est 3 car

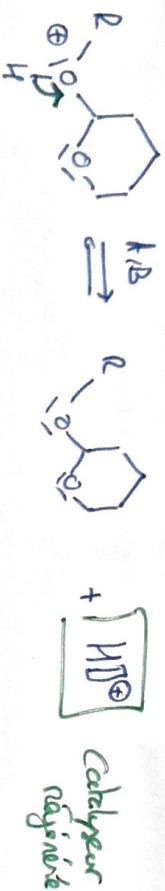
- carbones respectent l'ordre des nuages nucléaires
- le plus de formes négatives \Rightarrow stabilité par resonance.

4. Structure de A:



5. Proposition de mécanisme





6. Organomagnésia B:



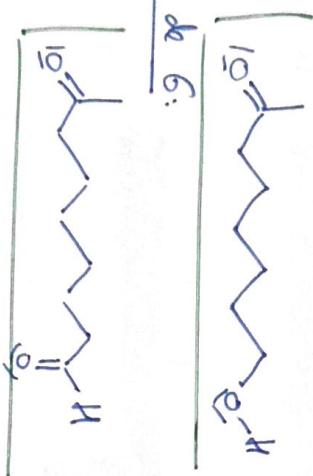
7. Structure de D: $\boxed{\text{SNN}}$



Structure de E: Clivage oxydatif par oxydase



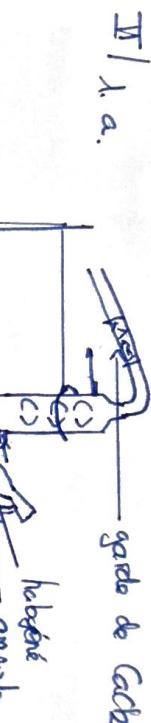
8. Structure de F: Déprotection



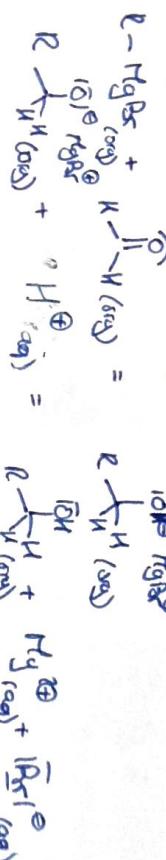
Structure de G:



Les première étape a permis de protéger l'alcool contre une possible oxydation lors de l'oxydation.



Après synthèse du magnésia, on a :



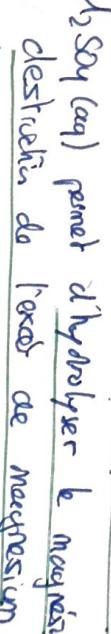
- b. La synthèse d'un organomagnésia est très exothermique, le solvant réactif et éthanol (l'ether est très volatil)
- c. On veut empêcher le couplage de Wurtz



- d. On doit avoir du magnésia en état sur une partie des capteurs soit oxydée ou surface soit fine MgO

- e. Ce composé est un alcool hypogénique qui absorbe l'eau

g. H_2SO_4 (aq) permet d'hydrolyser le magnésia et la destruction de l'excès de magnésium



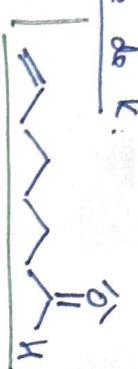
- h. On fait un lavage avec une base faible pour éliminer l'excès d'acide de la solution aqueuse.



i. Dévap: $\overset{\oplus}{\text{R}}-\text{Mg}$

Le méthanol est AX_3 , triangulaire plan en V seen

j. Structure de K:



2. Structure de L:

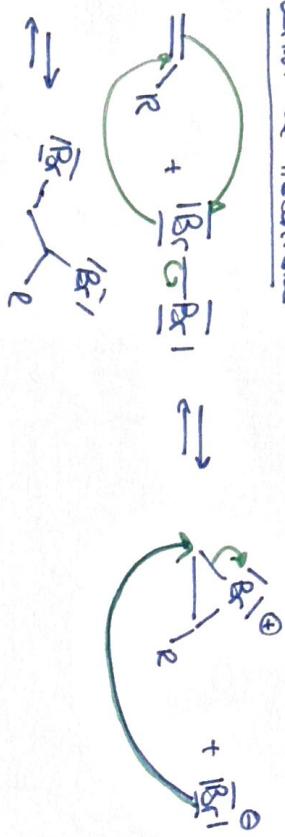


3. Structure de M:

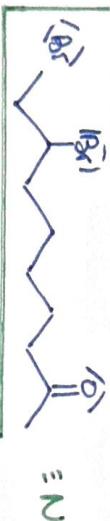


(8-9) dihydro non-2-ol

Proposition de mécanisme:



4. Structure de N:



S.c Structure de O:

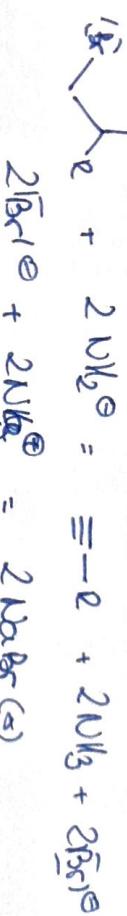


b) Réaction sur catalyse homodéromorphe et équilibré \Rightarrow dopage

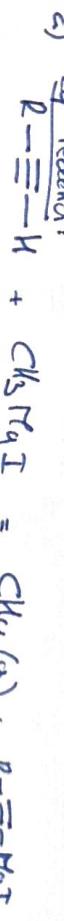
la réactin dans le sens direct

c) Fumacina dim cióta) cuya est más estable quin acetato acy díope.

e) Structure de P:



7) a) Eq-reaction:



b) Il s'agit d'une réactin acido-basique

c) Un dégagement de méthane.

8. Structure de R:

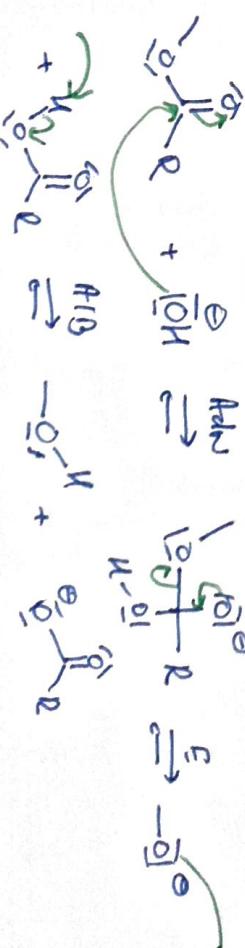


9. Hydrogénation de l'alcyne:



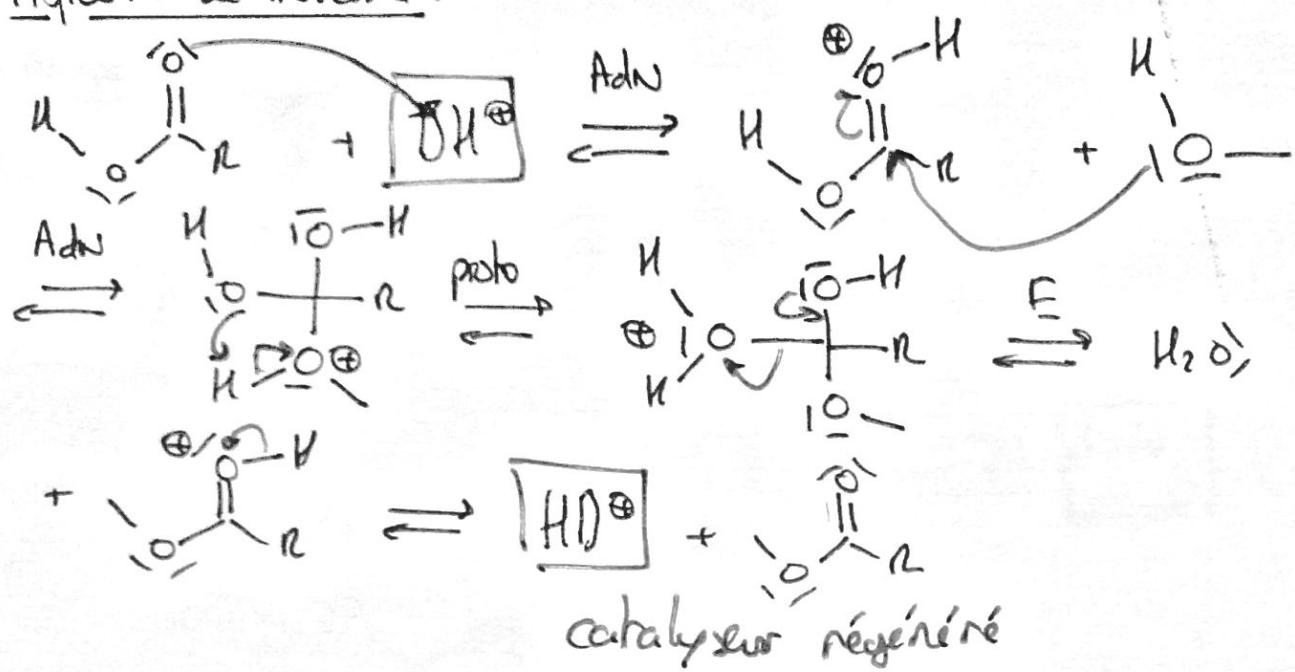
10. On réalise une protonisation de l'acide carboxylique

Proposition de mécanisme:



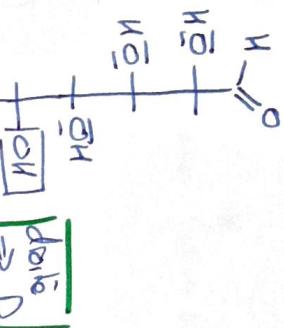
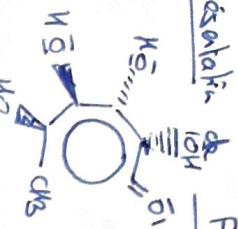
- d) APTS: -acide fort
-soluble en milieu organique
-catalyseur

1. g. Proposition de mécanisme

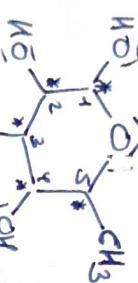


Exercice 1C:

1. Réprésentation de Fisher:



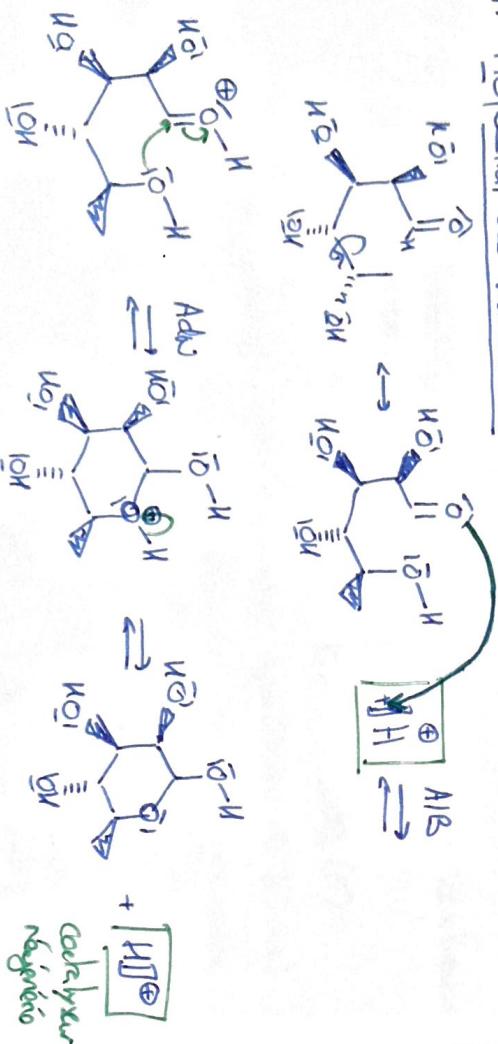
2. Représentation plane de l'hémiacétal:



3.

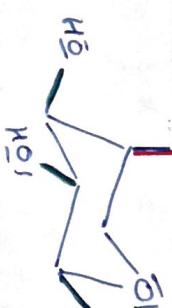
On a 5 centres stéréogènes dont 4 carres ont une configuration imposée (2, 3, 4 et 5). Le seul centre stéréogène nouvellement créé est le 1 qui peut être (*R*) ou (*S*).
⇒ 2 diastéréoisomères possibles

4. Proposition de mécanisme:



catalyseur négatif

5. On met le maximum de groupements exo équatoriaux puis celui du groupement 1 en équatorial afin d'avoir la structure la plus stable.

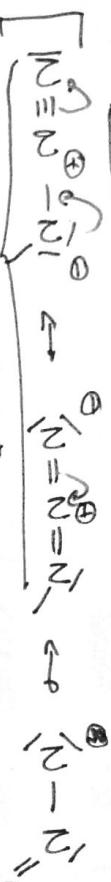


Conformée majoritaire
Glycose en équatorial
à liaison axiale

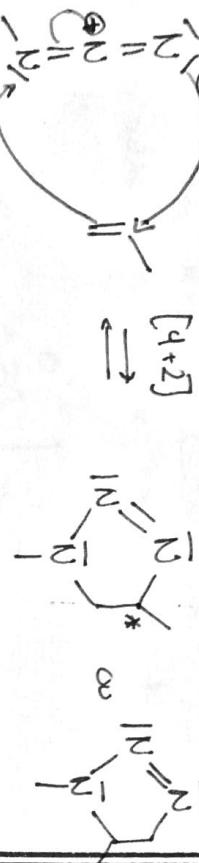
Exercice 2C

I) Étude du mécanisme

1. Formules de Lewis:



Formes pérédonatoires



C'est des isomères de constitution (de position)
Mécanisme est de type concerté mettant en jeu 6e-

II) Étude de la réaction:

1. Définissons la base d'orbitale atomique décrittant le système π :

$$\beta = \left\{ \begin{array}{l} \beta_1, \beta_2, \beta_3 \end{array} \right\}$$

On écrit que toute les orbitales π sont combinaisons linéaires de β_1, β_2 et β_3

$$\pi(\vec{r}) = c_1 \beta_1(\vec{r}) + c_2 \beta_2(\vec{r}) + c_3 \beta_3(\vec{r})$$

On redonne les hypothèses spécifiques de Hückel (elles signent l'Born-Oppenheimer approximation orbitale et la molécule 2c10)

qui sont que:

$$\int p_i(\vec{r}) \hat{H} p_j(\vec{r}) d^3r = \begin{cases} \alpha & \text{si } i=j \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

$$\int p_i(\vec{r}) \hat{P}_j(\vec{r}) d^3r = \begin{cases} \beta & \text{si } i=j \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

$$\int p_i(\vec{r}) P_j(\vec{r}) d^3r = \begin{cases} \gamma & \text{si } i=j \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

en gros une interaction entre proche voisin et recouvrant un autre orbitale du périphérique spécifique deux orbitales du périphérique des polyèdre usuels:

$$\langle \text{He} \rangle = \int \sigma_2(\vec{r}) \hat{H} \sigma_3(\vec{r}) d^3r$$

$$\langle \text{Bc} \rangle = \int P_2(\vec{r}) \hat{H} \sigma_3(\vec{r}) d^3r$$

$$\langle \hat{H} \pi(\vec{r}) \rangle = E \pi(\vec{r})$$

On a

$$c_1 \hat{H} \beta_1(\vec{r}) + c_2 \hat{H} \beta_2(\vec{r}) + c_3 \hat{H} \beta_3(\vec{r}) =$$

$$c_1 E \beta_1(\vec{r}) + c_2 E \beta_2(\vec{r}) + c_3 E \beta_3(\vec{r})$$

En projetant sur $\beta_1(\vec{r})$

$$\begin{aligned} c_1 \int \beta_1(\vec{r}) \hat{H} \beta_1(\vec{r}) d^3r + c_2 \int \beta_1(\vec{r}) \hat{H} \beta_2(\vec{r}) d^3r \\ + c_3 \int \beta_1(\vec{r}) \hat{H} \beta_3(\vec{r}) d^3r = c_1 E \int \beta_1(\vec{r}) \beta_1(\vec{r}) d^3r \\ = 0 \\ + c_2 \int \beta_1(\vec{r}) \beta_2(\vec{r}) d^3r + c_3 \int \beta_1(\vec{r}) \beta_3(\vec{r}) d^3r \\ = 0 \end{aligned}$$

$$\text{donc } \alpha c_1 + \beta c_2 = E c_1$$

$$\text{donc } (\alpha - E) c_1 + \beta c_2 = 0$$

De même / on projeter respectivement sur $\beta_2(\vec{r})$ et $\beta_3(\vec{r})$ on a

$$\alpha c_2 + \beta c_1 + \beta \text{Bc} c_2 = E c_2$$

$$\alpha c_3 + \beta \text{Bc} c_3 = E c_3$$

On en tire

$$\begin{cases} (\alpha - E) c_1 + \beta c_2 = 0 \\ (\alpha - E) c_2 + \beta c_1 + \beta \gamma e c_3 = 0 \\ (\alpha - E) c_3 + \beta \gamma e c_2 = 0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \gamma e \\ 0 & \beta \gamma e & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0$$

Le système n'admet des solutions non triviales si et seulement si

$$\det \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & 0.7\beta \\ 0 & 0.7\beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

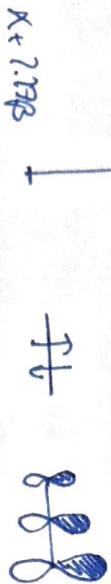
2. On obtient le polynôme caractéristique suivant:

$$|(\alpha - E)^2 (\alpha + 2\beta - E) - (\alpha - E) (0.7\beta)^2 - \beta^2 (\alpha + 2\beta - E)| = 0$$

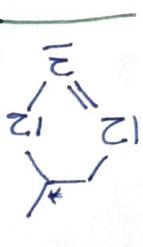
on ne nous demande pas de le résoudre (polynôme d'ordre 3)

$$3\alpha - 1.08\beta \uparrow^E \text{ BV} \quad \left| \begin{array}{c} \text{plus réducteur} \\ \text{d'après les racines} \end{array} \right.$$

$$\alpha + 0.81\beta \uparrow \text{HO} \quad \left| \begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{HO} \end{array} \right.$$



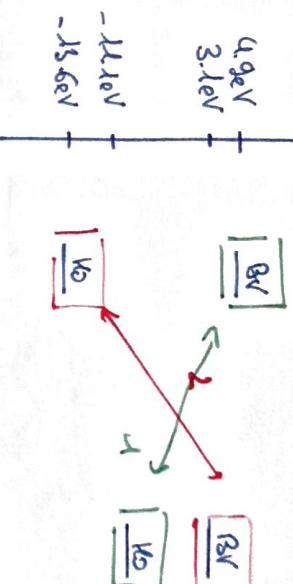
4. Cf: On resume l'interaction atomique aux interactions entre HO et BV.



$\alpha + 7.7\beta$

7. On recalcule les écarts. ΔE :

$$\frac{\Delta E}{\alpha} : \Delta E_1 = 16.6 \text{ eV} \Rightarrow \Delta E_1 < \Delta E_2$$



ΔE_1

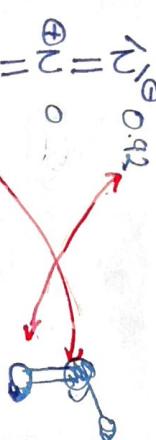
$$\begin{cases} \Delta E_1 = 16 \text{ eV} \\ \Delta E_2 = 16.7 \text{ eV} \end{cases} \Rightarrow \Delta E_1 < \Delta E_2$$

L'interaction 1 donne :

- le diénophile est l'électrophile -

- Ph-N₃ est le nucléophile

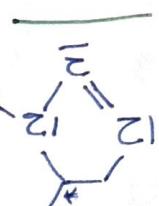
5. En s'intéressant aux coefficients d'interaction



$$\text{Ph} - N \sim 0.60$$

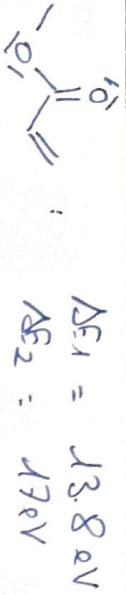
Pour maximiser le renforcement, les gros blocs interagissent entre eux (id. petits blocs).

6. L'interaction principale se déroule donc sur l'année :



$\alpha + 7.7\beta$

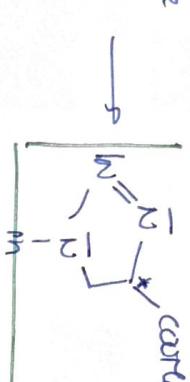
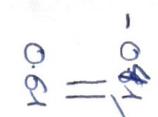
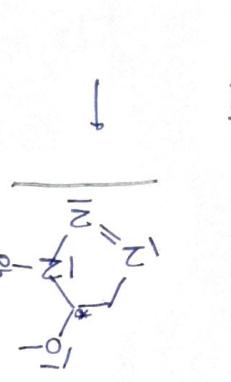
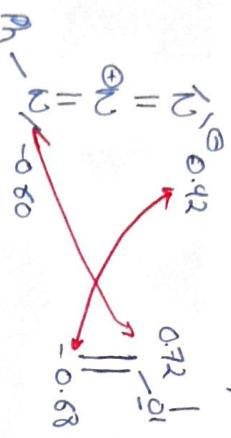
85



On peut donc interpréter la réactivité en fonction de l'ordre d'acidité des deux formes (de droite à gauche)

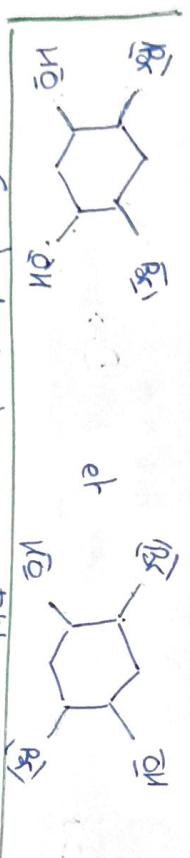


En même de recourrement, on aboutit:



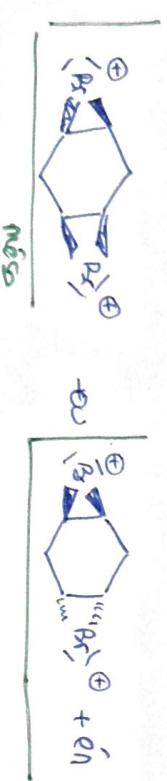
III / Synthèse sélective de $\gamma\alpha$:

1. Structures possibles:

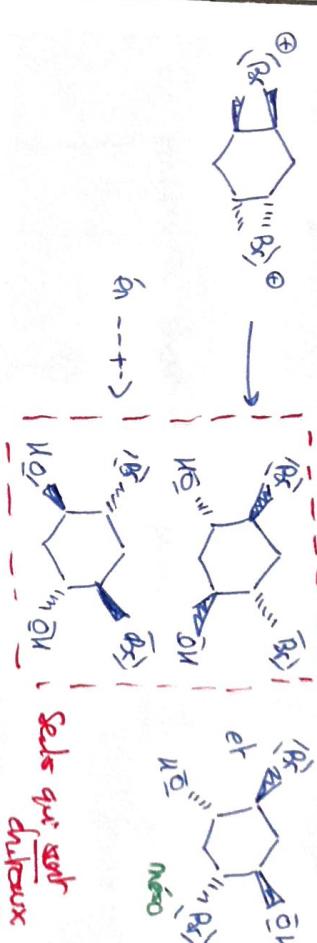
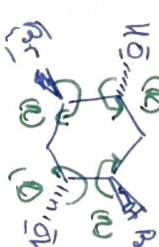


Ce sont des isomères de constitution (position 2)

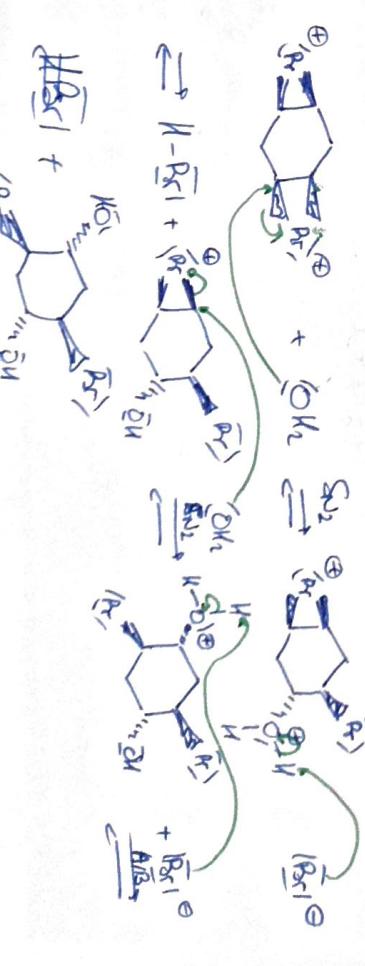
2. Deux intermédiaires possibles:



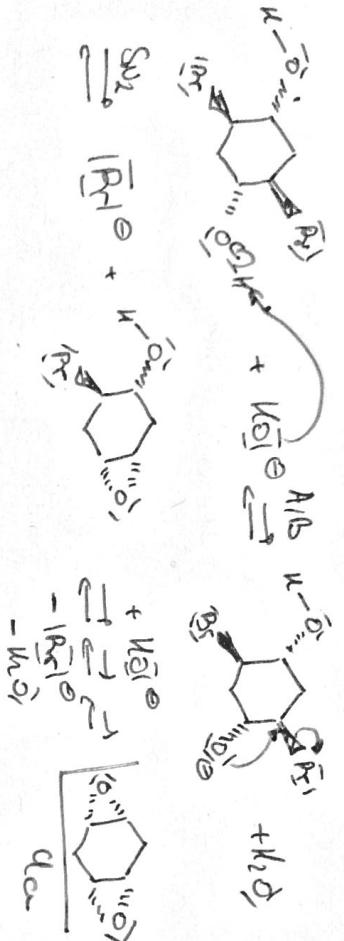
4. On veut former



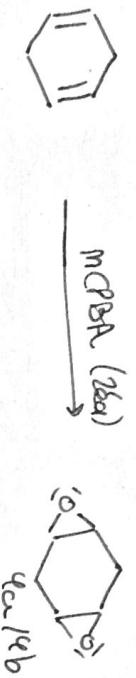
Proposition de mécanisme:



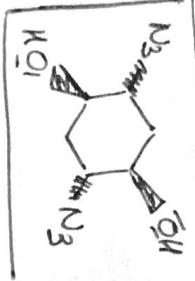
S. Proposition de mécanisme:



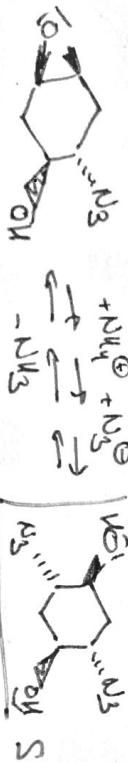
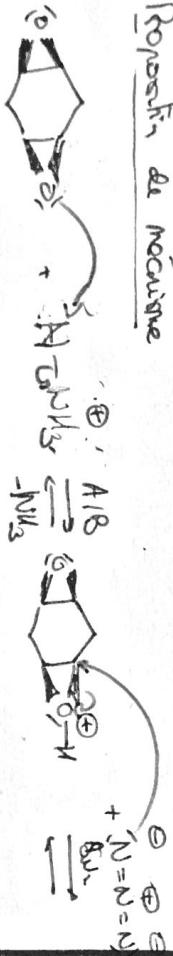
C. Proposition de chemin réactif:



III. 2.1 Synthèse du composé S:

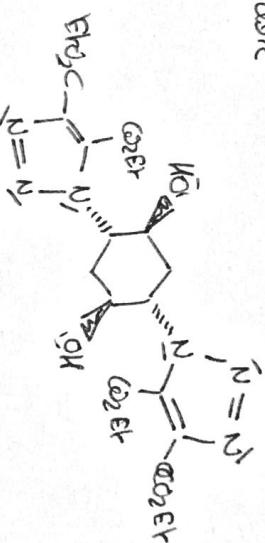


2. Représentation de la réaction:

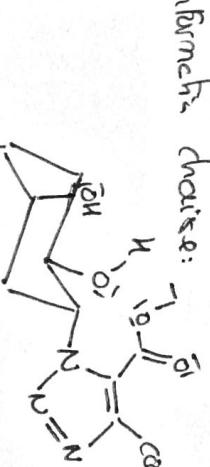


Pg: L'autre pose pour se justifier par des considérations stériques

3. On a à faire à la réaction de Würgens
donc



4. En conformité chairie:

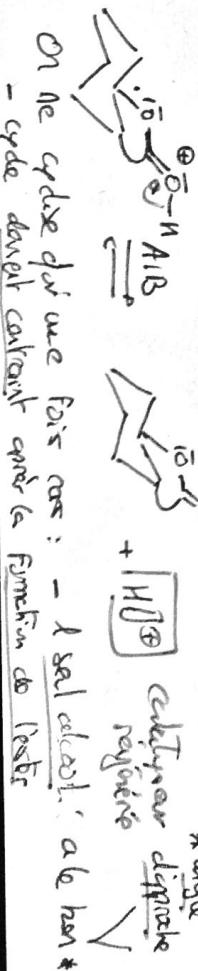
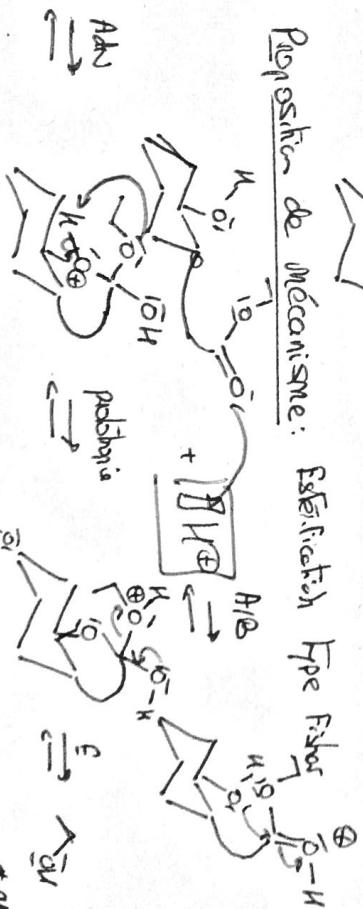


Les deux conformer sont de stabilité équivalente.
(1 OH axial / 1 OH équa et de même pour le cycle à chaque fois)

S. On écrit le conformer sous le forme



Proposition de Mécanisme: Estérification type Fisher



On ne croit qu'une fois : - 1 sal alcool: ale han

- cycle dans le carbone après la formation de l'ester