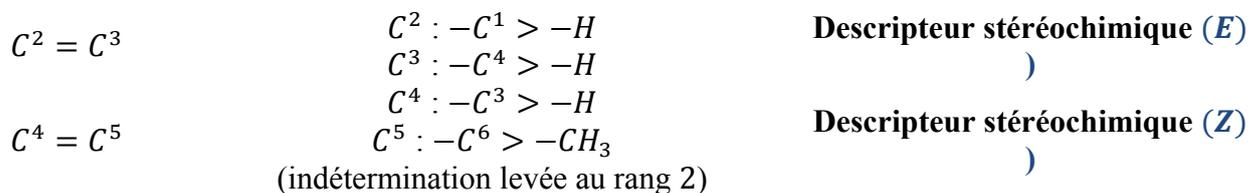


DM3 CORRECTION

Q1. Liaisons doubles C = C :

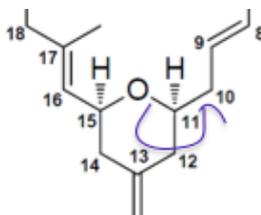
En utilisant les règles de CAHN, INGOLD et PRELOG (règles CIP), on obtient l'ordre de priorité suivant :



Q2. Atome de carbone asymétrique C¹¹

On réalise le classement séquentiel selon les règles CIP : O > C¹² > C¹⁰ > H

On passe de O à C¹² puis C¹⁰ en tournant dans le sens inverse des aiguilles d'une montre en plaçant H vers l'arrière. C¹¹ est sinistère.



Q3. Le dactylole possède 3 atomes de carbone asymétriques et 4 doubles liaisons avec 2 atomes de carbone différemment substitués (en C², C⁴, C⁸ et C¹⁶) ; il n'existe aucune symétrie apparente. Le dactylole possède donc $2^{3+4} = 2^7 = 128$ stéréoisomères de configuration

Q4. On mesure le pouvoir rotatoire d'une solution à l'aide d'un polarimètre ; celui-ci permet de déterminer l'angle de rotation α de la direction de polarisation de la lumière polarisée rectilignement après traversée de l'échantillon.

Q5. L'intérêt de disposer de groupes protecteurs de différentes natures pour la même fonction chimique réside dans la possibilité de :

- protéger sélectivement une fonction, sans altérer les autres fonctions ;
- déprotéger sélectivement une fonction afin de la faire réagir en gardant les autres fonctions protégées. Ces groupes protecteurs sont alors orthogonaux.

Q6. Le gaz formé est le dihydrogène H_{2(g)} (c'est l'acide conjugué de l'ion hydrure).

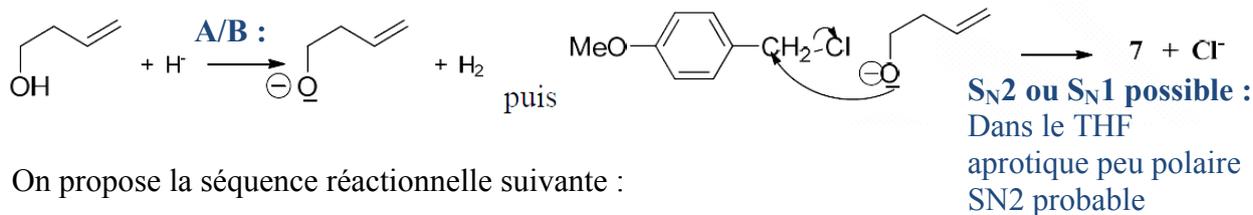
L'hydrure de sodium NaH joue le rôle de base forte ($pK_a(H_2/H^\ominus) = 35$ à 40) et permet de former l'alcoolate. $pK_a(\text{alcool/alcoolate}) = 15$ à 18

L'hydroxyde de sodium NaOH ne peut pas être utilisé car l'ion hydroxyde n'est pas une base assez forte : à 25°C, le pK_a du couple H₂O(l)/HO_(aq)[⊖] est égal à 14,0 alors que le pK_a d'un couple alcool/alcoolate est compris entre 15 et 18. HO_(aq)[⊖] aurait également pu donner une S_N sur le dérivé halogéné.

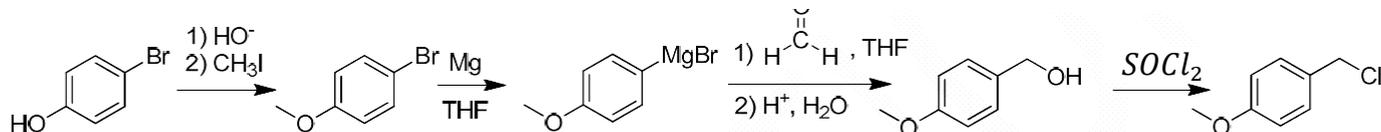
Q7. L'étape 1 est la succession d'une réaction acide-base et d'une S_N : c'est une synthèse de WILLIAMSON 1.

Pour cette S_N, on peut envisager soit une S_N2 (dérivé halogéné primaire) soit une S_N1 (stabilisation du carbocation intermédiaire par mésomérie).

Mécanisme :



Q8. On propose la séquence réactionnelle suivante :

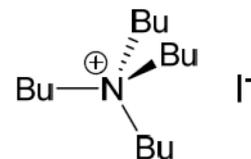


Si les 4 étapes ont été trouvées :

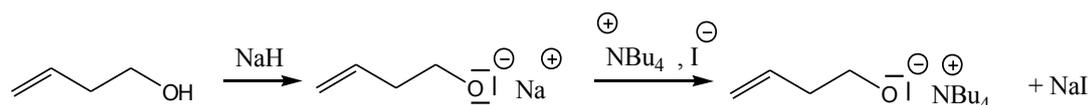
Synthèse de WILLIAMSON avant synthèse magnésienne :

Remarque : A la place de l'utilisation du chlorure de thionyle $SOCl_2$ comme agent chlorurant, il est possible aussi de réaliser une activation électrophile de l'alcool primaire en le convertissant en ester sulfonique (chlorure de tosylole $TsCl$ + base non nucléophile comme la pyridine C_5H_5N ou la triéthylamine NEt_3) puis en réalisant une substitution nucléophile grâce au chlorure de sodium ($Na^{\oplus} + Cl^{\ominus}$). L'action d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique concentrée ($H^{\oplus} + Cl^{\ominus}$) est peu recommandée car l'alcool est primaire et l'éther d'énol pourrait réagir (on peut admettre malgré tout cette réponse).

Q9. Dans l'ion tétrabutylammonium, l'atome d'azote est lié à quatre substituants et ne présente pas de doublet non liant : la structure *VSEPR* est du type AX_4E_0 ; l'ion ammonium a donc une géométrie **tétraédrique parfaitement régulière** avec des **angles tous égaux de $109,5^{\circ}$** .



Q10. En présence de l'iodure de tétrabutylammonium, il se produit un échange de contre-ion :



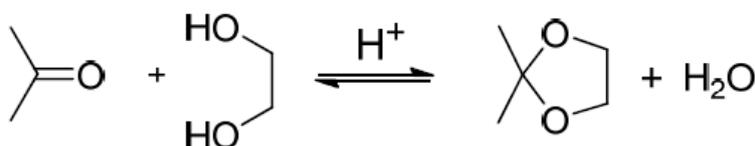
La liaison $O^{\ominus}NBu_4^{\oplus}$ est moins ionique que la liaison $O^{\ominus}Na^{\oplus}$.

Ceci peut avoir deux conséquences :

- Il y a modification des propriétés nucléophiles de l'ion alcoolate : la réaction étant accélérée, on peut conclure que l'alcoolate d'ammonium est plus nucléophile que l'alcoolate de sodium.
- L'alcoolate d'ammonium est plus soluble en phase organique.

Q11. Il faut **éviter notamment l'oxydation du groupe OH** lors des **étapes 2 et 3** (cf. détail plus loin).

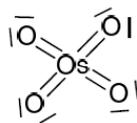
Exemple classique de la formation d'un **cétal cyclique pour protéger une cétone** :



Le cétal est **stable en milieu neutre ou basique** ; il faut se placer en milieu acide pour régénérer la cétone.

Q12. *Os* ($Z = 76$) : $[Xe] 4f^{14} 5d^6 6s^2$; l'osmium *Os* compte huit électrons de valence.

Dans le tétraoxyde d'osmium OsO_4 , on ressent $8 + 4 \times 6 = 32 e^-$ de valence (16 doublets).

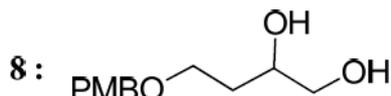


L'oxygène étant plus électronégatif que l'osmium,

$$n.o(O) = -II$$

$$n.o(Os) = +VIII$$

Q13. Structure du composé **8** :



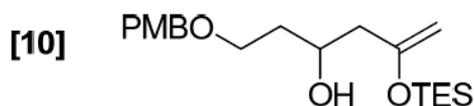
Le tétraoxyde d'osmium permet de réaliser la **dihydroxylation de la double liaison** en bout de chaîne (la stéréosélectivité *syn* de la réaction n'est pas observable ici). Le mélange de solvant est nécessaire **pour dissoudre aussi bien les composés organiques à longue chaîne carbonée (rôle de la propanone) que les composés à fort caractère ionique (NMO) (rôle de l'eau)**.

Q14. La réaction souhaitée est la coupure d'un diol vicinal ; on peut utiliser l'**acide periodique HIO_4** . Dans l'alcène $RHC=CH_2$, le carbone de gauche est -I, celui de droite -II au total sur la fonction alcène, $NO(=) = -III$

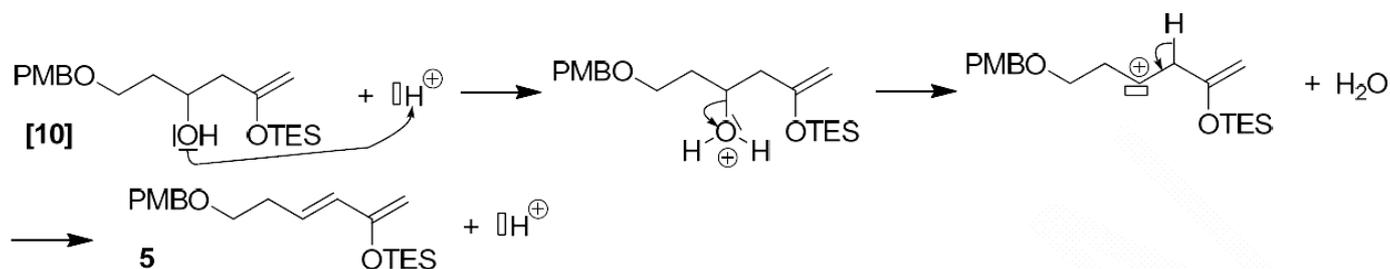
Dans **8** ci-dessus le carbone de gauche est 0, celui de droite -I au total $NO(\text{diol}) = -I$.

Il ya augmentation du nombre d'oxydation dans cette transformation ; on a bien une oxydation.

Q15. Structure du composé **[10]** non isolé :

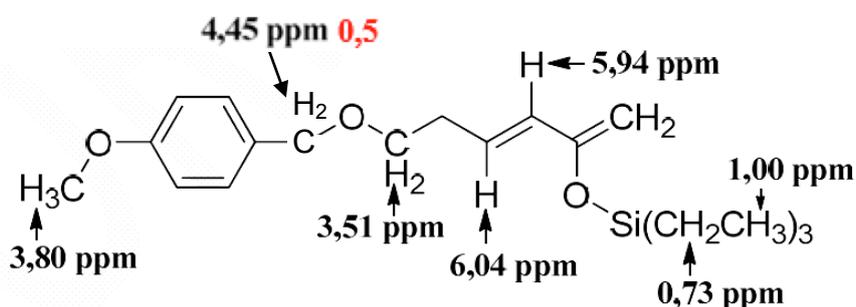


Q16. Mécanisme réactionnel du passage de **[10]** à **5** : **Déshydratation par catalyse acide**

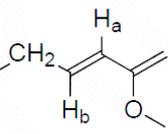


Q17. L'évolution du composé **[10]** vers **5** est très favorable car on obtient un **alcène conjugué** (stabilisé par mésomérie). La régiosélectivité s'explique à l'aide de la **règle de ZAITSEV** : **on obtient majoritairement l'alcène le plus stable**.

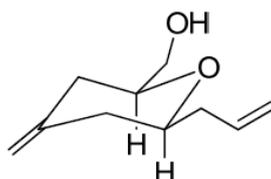
Q18.



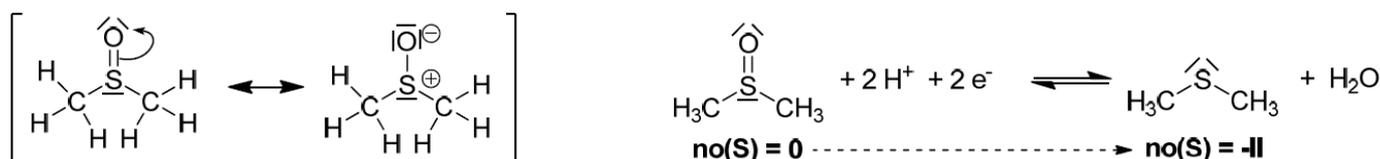
Si l'attribution est totalement juste

| δ (ppm) | intégr. | multiplicité | J (Hz) | attribution |
|----------------|---------|---------------------|------------|---|
| 0,73 | 6H | quadruplet | 8,2 | 3 CH ₂ liés à Si ("blindés par rapport à CH ₃ -C couplent avec 3 voisins (groupes CH ₃) |
| 1,00 | 9H | triplet | 8,2 | 3 CH ₃ des groupes Et sur Si, couplent avec 2 voisins (groupes CH ₂) |
| 3,51 | 2H | triplet | 6,8 | CH ₂ en α du O (dans la chaîne principale), couplent avec 2 voisins (autre CH ₂) |
| 3,80 | 3H | singulet | | CH ₃ du groupe méthoxy, pas de couplage |
| 4,45 | 2H | singulet | | CH ₂ en α de O et du cycle aromatique, pas de couplage. |
| 5,94 | 1H | doublet large | 15,3 |  H _a (éthylénique), couple avec l'autre éthylénique H _b en position E ($J = 15,3$) |
| 6,04 | 1H | doublet de triplets | 15,3 ; 6,4 | H _b , couple avec H _a (doublet) et les CH ₂ (de triplets) |

Q19. La conformation la plus stable correspond à la **conformation chaise** du cycle où les deux **substituants les plus encombrants sont en position équatoriale** :

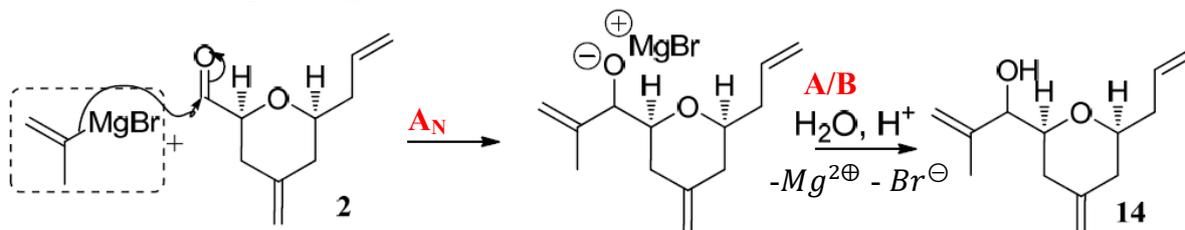


Q20. Schémas de LEWIS du *DMSO* :



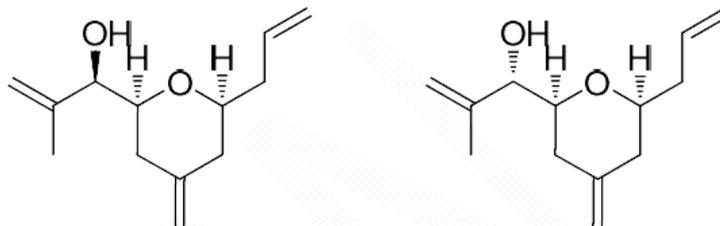
Q21. C'est le **DMSO qui est réduit pour la justification (voir question précédente)** : il est réduit en diméthylsulfure *DMS* ou *Me₂S* (cf. demi-équation d'oxydoréduction) qui apparaît lors de la dernière étape du mécanisme.

Q22. **14** est un alcool obtenu à partir de l'aldéhyde **2**. L'allongement de la chaîne carbonée peut être obtenu par addition d'un organomagnésien :



L'organomagnésien doit être préparé **dans l'éther (solvant) en milieu anhydre**.

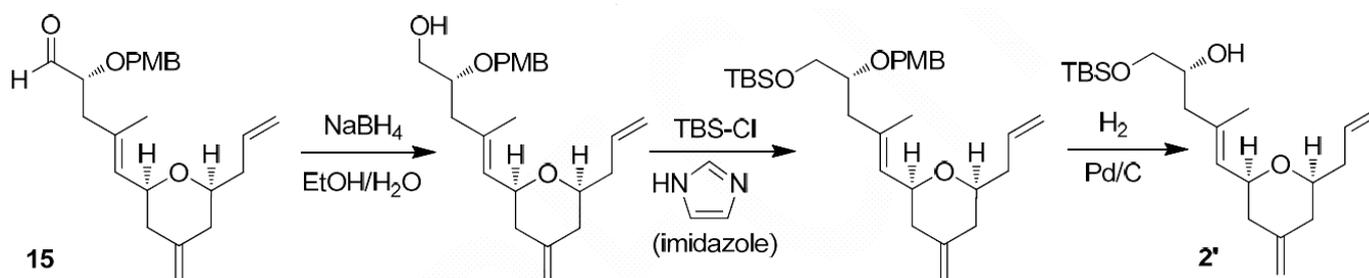
Q23. Cette addition peut conduire aux deux stéréoisomères ci-dessous :



Ils ne diffèrent que par un seul atome de carbone C asymétrique, et ne sont pas énantiomères, mais **diastéréoisomères** (dans la mesure où ils ne se distinguent que par la configuration s'un seul carbone asymétrique, ce sont aussi des **épimères**). On peut de ce fait envisager de les **séparer par extraction liquide-liquide, par chromatographie, par distillation ou par cristallisation fractionnée (une seule réponse attendue)** (selon leurs températures de changement d'état).

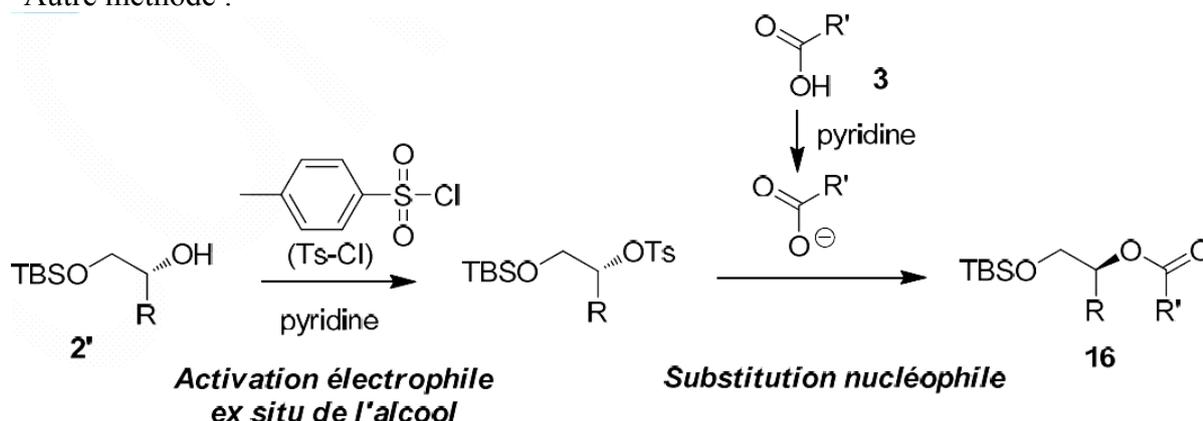
Q24. Séquence de trois réactions permettant de passer de **15** à **2'** (**étape 5**) :

Il faut effectuer la réduction de l'aldéhyde puis **protéger l'alcool primaire avant de déprotéger l'alcool secondaire pour éviter un éventuel problème de régiosélectivité** de la protection par le groupe *TBS* (si les deux dernières réactions avaient été inversées).



Remarque : le clivage du groupe *PMB* (pour déprotéger le groupe hydroxyle) est usuellement effectué à l'aide de la 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (*DDQ*) dans le dichlorométhane, à température ambiante. Ces conditions réactionnelles sont préférables dans ce cas précis car les liaisons $C = C$ peuvent être hydrogénées dans les conditions de l'hydrogénolyse.

Q25. Autre méthode :



La **substitution nucléophile** est nécessairement **bimoléculaire (S_N2)** pour bénéficier de l'**inversion de configuration** au niveau du carbone 19. Ce mécanisme n'est pas incohérent car l'alcool de départ est secondaire et relativement peu encombré.

Q26. L'utilisation des ions permanganate aurait bien oxydé l'alcool secondaire en cétone mais **l'alcool primaire aurait conduit à la formation de l'acide carboxylique** correspondant à la place de l'aldéhyde (les nombreuses doubles liaisons $C = C$ auraient pu également être affectées).