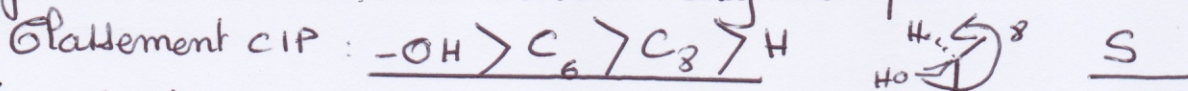


1. 1 époxyde 2 alcool 3 cétone 4 ester 5 alcène

2. configuration absolue du carbone asymétrique 7



3. La double liaison hors cycle est E : les deux gpes prioritaires sont de part et d'autre de la dble liaison.

4. Il y a 7 atomes de carbone asymétriques 3, 6, 7, 8, 12, 13, 15 et une liaison dble stéréogène hors cycle.

Les configurations des carbones 12 et 13 sont bloquées par le cycle.

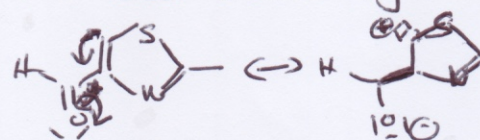
On a 2⁷ isomères de configuration au total.

5. La transformation 1 → 2 est la réduction de l'ester en alcool. Il faut un réducteur puissant LiAlH_4 ds Et_2O , puis réaliser l'étape d'hydrolyse.

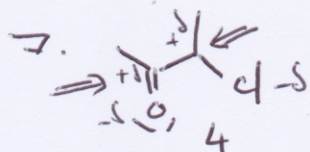
6. 2 → 3 est l'oxydation contrôlée d'un alcool primaire en aldéhyde (et non en acide carboxylique) avec le réactif de Pinnick (CrO_3 [O] par exemple)

6. La bande d'absorption à 1695 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation $\text{C}=\text{O}$. $\bar{\nu} < 1710 \text{ cm}^{-1}$ car l'aldéhyde est d'ac conjugué.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

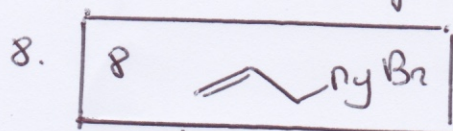


La conjugaison affaiblit la liaison $\text{C}=\text{O}$ en lui conférant un caractère partiel de liaison simple.

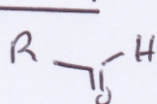


L'espèce 4 possède 2 sites électrophiles liés à la différence d'électronegativité $\text{C}-\text{S}$ et $\text{C}=\text{O}$

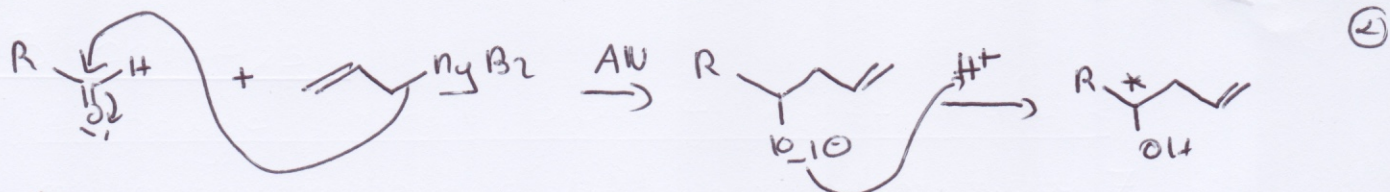
L'atome de phosphore est AX_2E_1 du IPV_3 . Le doublet lui confère un caractère nucléophile.



notons



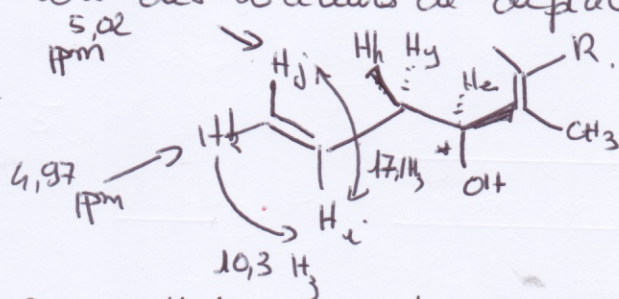
l'aldéhyde 7



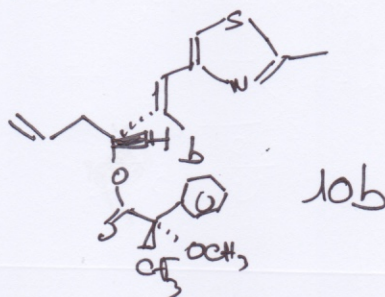
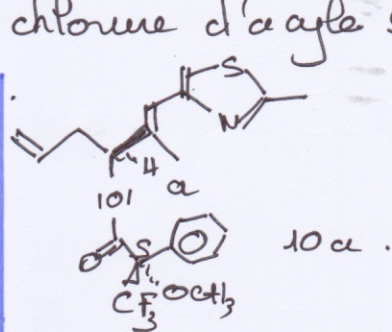
L'addition du magnésien nucléophile est équiprobable de part et d'autre du plan. On obtient un mélange racémique optiquement inactif des 2 énantiomères fragment I + énantiomère.

9. Le signal disparaissant à 9,57 ppm est associé au proton H_a de l'aldéhyde qui est consommé lors de la transformation.

Les signaux qui apparaissent sont ceux des H éthyléniques au ou des valeurs de déplacement Xmique. Ils couplent entre eux

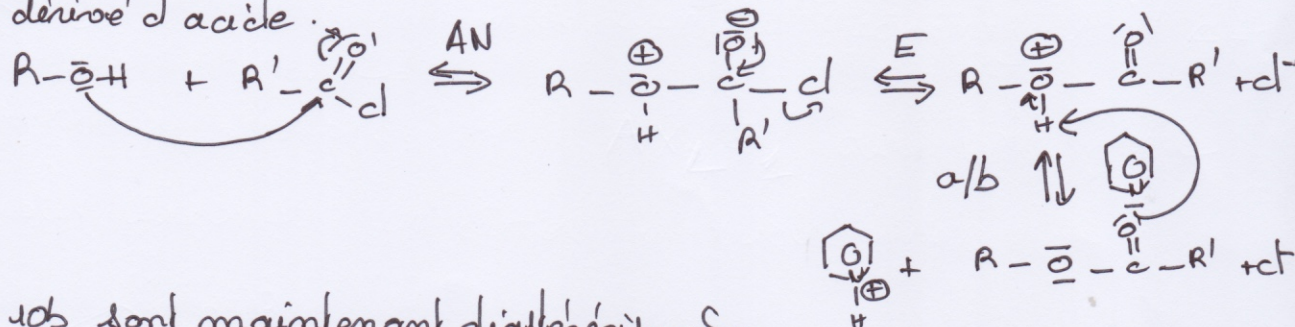


10. On synthétise un ester à partir de l'alcadiol du fragment I et du chlorure d'acyle 9.



10a et 10b sont maintenant diastéréoisomères

mécanisme: On a un mécanisme d'addition-élimination comme pour tout dérivé d'acide.



11. 10a et 10b sont maintenant diastéréoisomères.

Les protons H_a et H_b sont diastérotopiques et ont des déplacements chimiques différents et les intégrations sont différentes.

12. La loi de Biot permet de mesurer le pouvoir rotatoire du mélange d'énantiomères. (8)

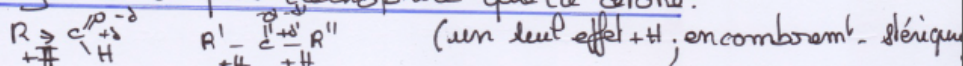
$$\alpha = c[\alpha]_D^{22} l = c(1-\alpha)[\alpha]_D^{22} l \quad \alpha = 0,985 \Rightarrow 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ g mL}^{-1}$$

$$\alpha = c[\alpha]_D^{22} l (2\alpha - 1)$$

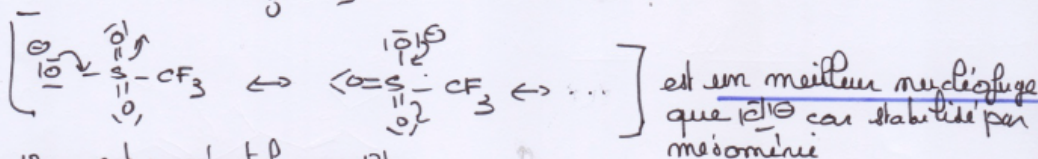
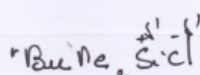
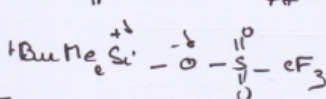
$$[\alpha]_D^{22} = \frac{\alpha}{c l (2\alpha - 1)} = -20,8^\circ \text{ dm}^{-1} \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$$

13. L'organomagnésien nucléophile va réagir sur le carbone le plus électrophile du composé II.

L'aldéhyde est plus électrophile que le cétone.

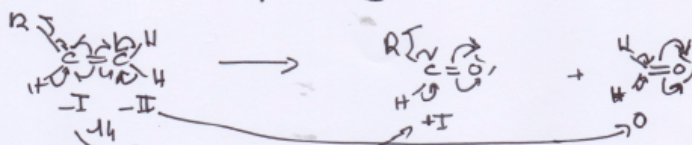


- 14.

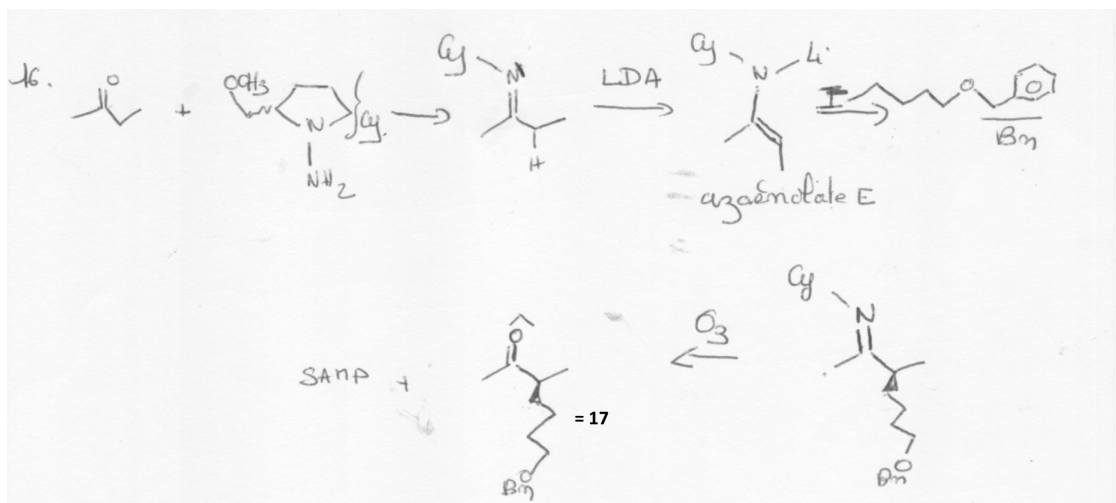


13a est + réactif que 13b

15. étude de la coupure oxydante.

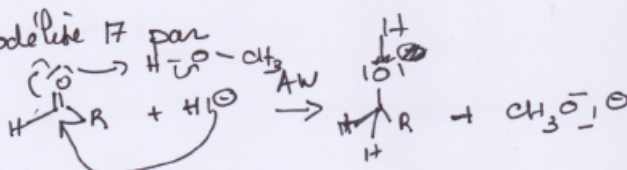


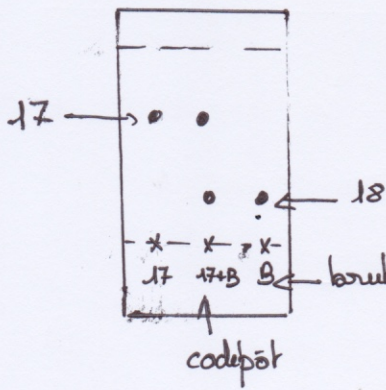
Les mbres d'oxydation de chacun des deux atomes de carbone augmentent: il y a oxydation de chacun des deux atomes de C.



- 17.

Gm modèle F par





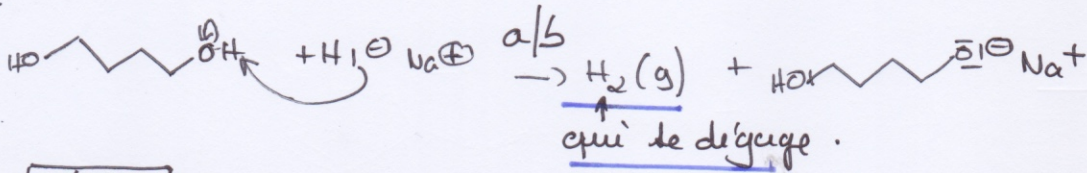
• 17 et 18 sont observable en UV du fait du noyau aromatique.

• 18 alcool qui est retenu par liaison H par la silice, donc plus faible. Rf: plus faible.

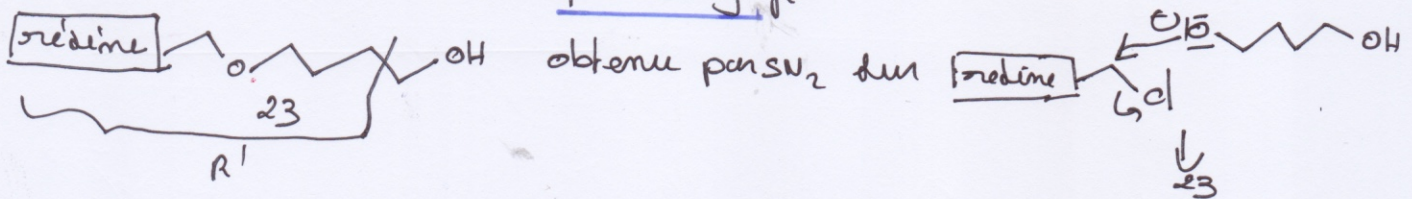
• à partir de 15 minutes, on peut considérer la transformation quantitative puisque l'on observe la disparition du réactif 17.

19. La silylation protège la fonction hydroxyle de 18 puis on déprotège la fonction alcool. Si l'ordre avait été inversé les 2 fonctions alcool auraient pu être protégées indifféremment.

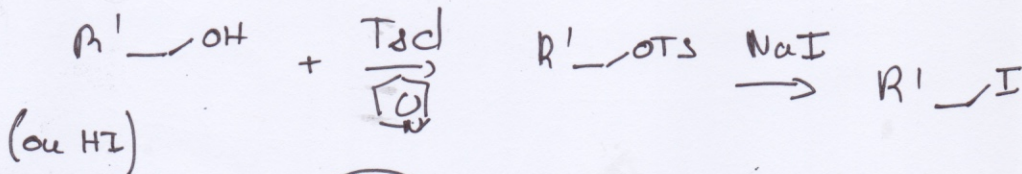
20.



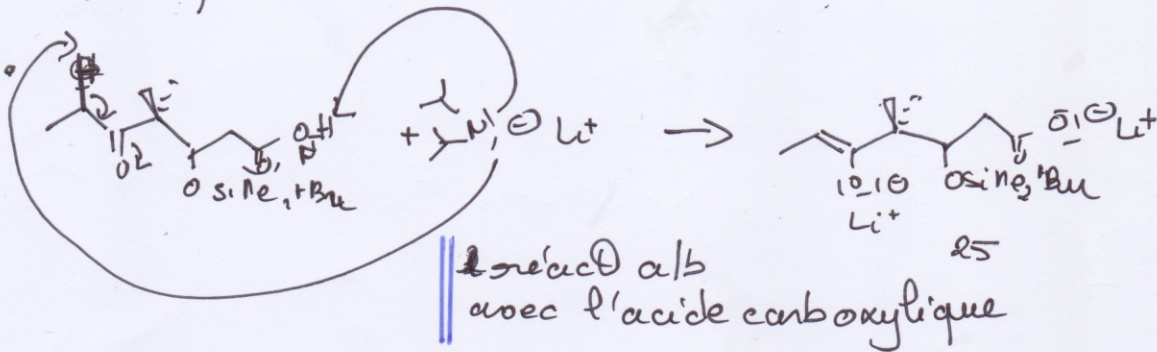
21.



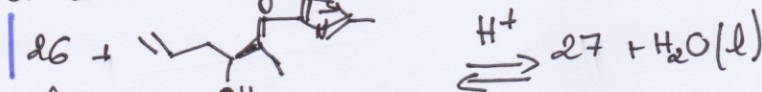
22.



23.



24. 26 $\rightarrow$ 27 est une étherification

H⁺ APTS

On peut réaliser une distillation hétéroazeotrope (H_2O , C_4H_{10}) de façon en diminuant l'eau à déplacer l'équilibre précédent. (l'eau pch de la réact.)