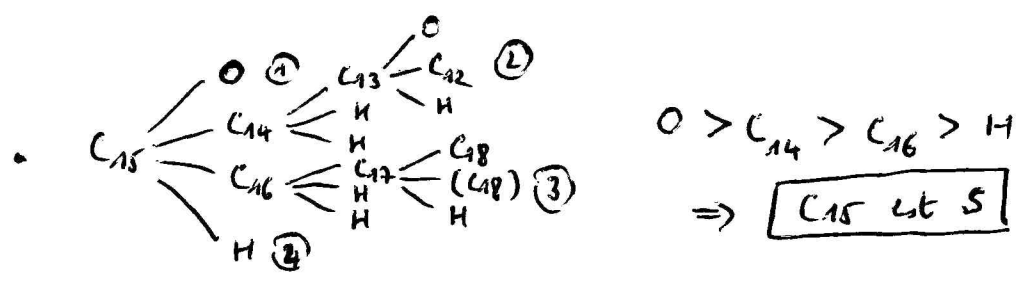
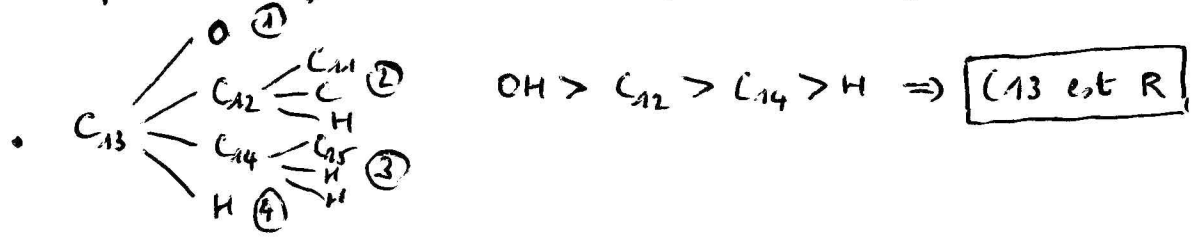


Q26) pour A : amide et ester
 pour B : alcool et diène conjugué

Q27) d'après les règles de Cahn, Ingold et Prelog :



Q28) * étape a : addition oxydante

car Pd passe du degré d'oxydation 0 à +II (et R'Br s'additionne en fournissant deux ligands anioniques R'[⊖] et Br[⊖])

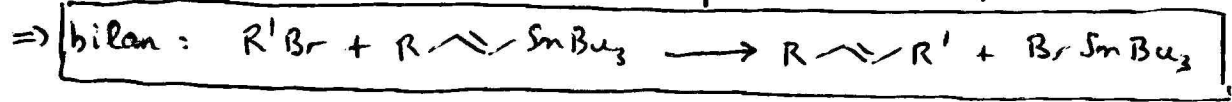
* étape d : élimination réductrice

car Pd passe du degré d'oxydation +II à 0 et 2 ligands anioniques R'[⊖] et Br[⊖] sont éliminés.

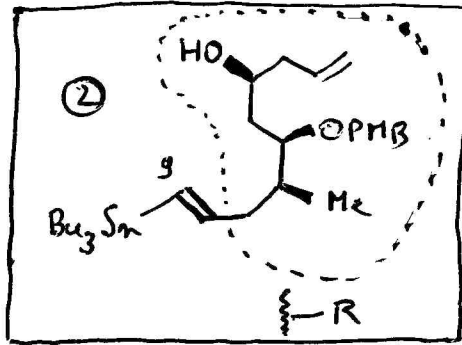
Q29) . catalyseur (régénéré) : Pd(PPh₃)₂
 . Pd(OAc)₂ est le précurseur du catalyseur

Q30) L'élimination réductrice d conduit au produit de type alcène $\boxed{\text{R}' \text{---} \text{C}=\text{C} \text{---} \text{R}}$

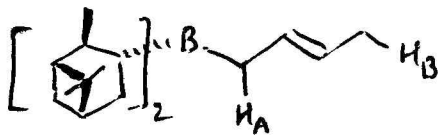
Q31) réactifs (entrent dans le cycle) : R'-Br + R-CH=CH-SnBu₃
 produits (sortent du cycle) : Br-SnBu₃ + R'-CH=CH-R
 produit de l'étape b



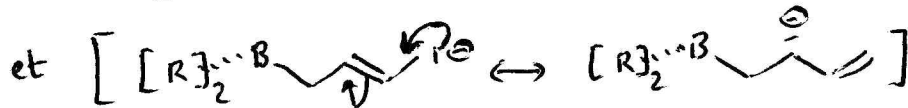
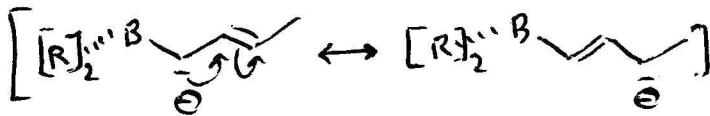
Q32) On forme le liaison entre C₈ et C₉ lors du couplage de Stille. D'où :



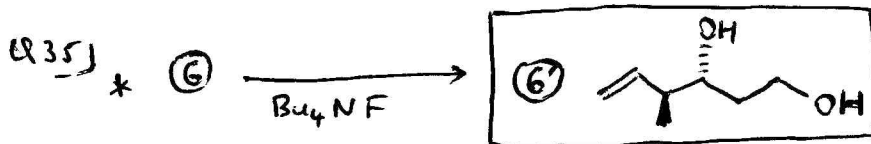
Q33)



H_A et H_B sont acides car leurs base conjuguées sont stabilisées par mésomérie. En effet :



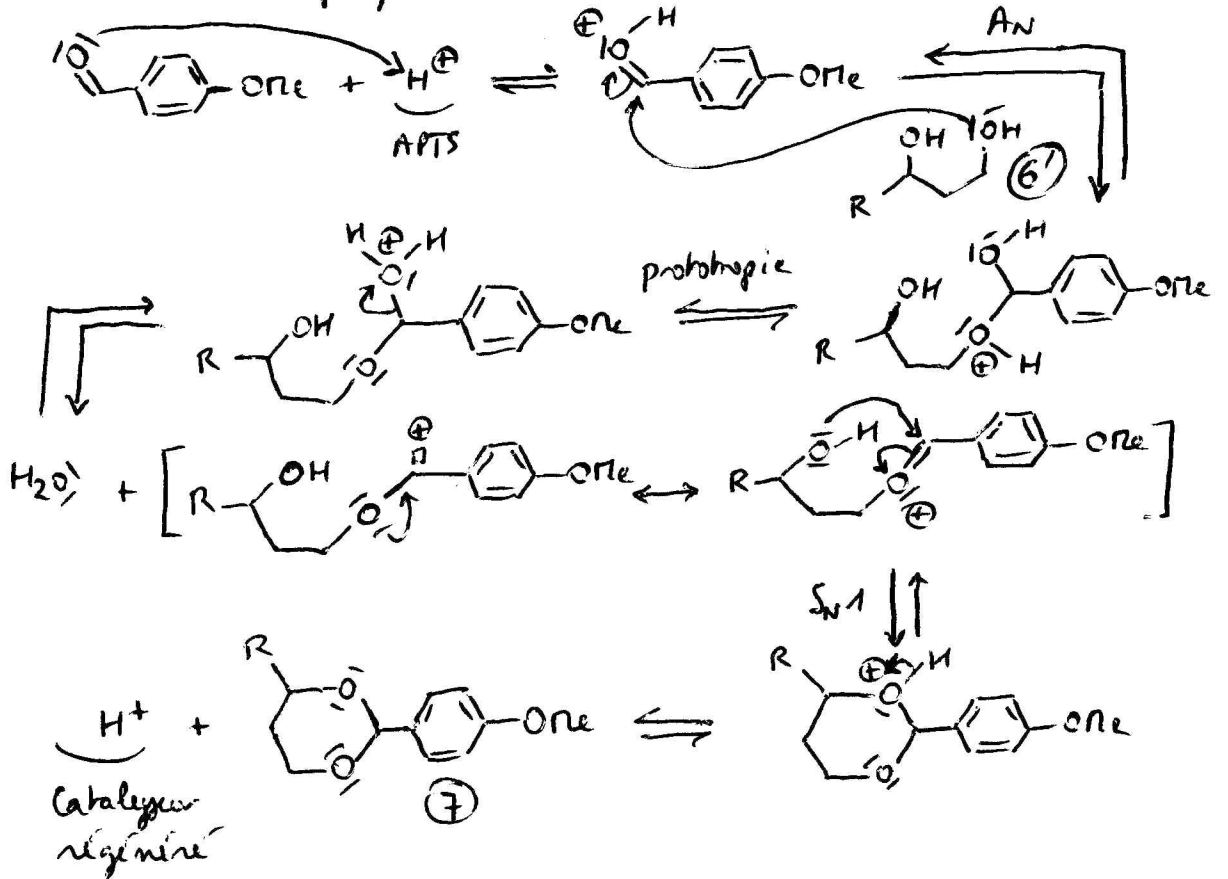
Q34) ⑥ possède 2 carbones asymétriques qui ont été créés lors de l'étape ⑤ → ⑥. Comme la configuration de ces 2 carbones asymétriques est unique, ⑤ → ⑥ est stéréosélective. Le fait d'obtenir qu'un seul énantiomère montre qu'elle est aussi énantiosélective.



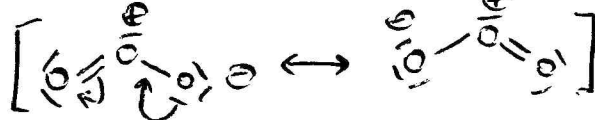
* On envisage ensuite une acétalisation entre le diol ⑥' et un aldéhyde pour obtenir l'acétal ⑦ :

- réactifs : diol ⑥' + aldéhyde
- catalyseur : acide paratoluènesulfonique (APTS)
- solvant : cyclohexane
- montage de Dean-Stark : pour réaliser l'hydrodistillation de l'hétéroazeotrope eau-cyclohexane ⇒ H₂O éliminée du milieu ⇒ équilibre déplacé dans le sens direct ⇒ rendement amélioré.

Q36) Mécanisme simplifié :



Q37) L'ozone O_3 n'est pas 1 molécule cyclique. Sa représentation de Lewis est :



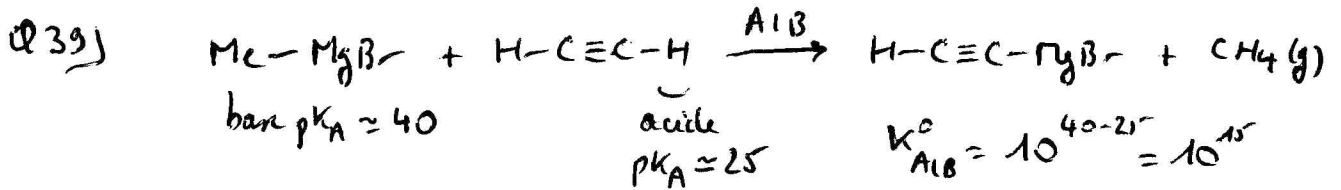
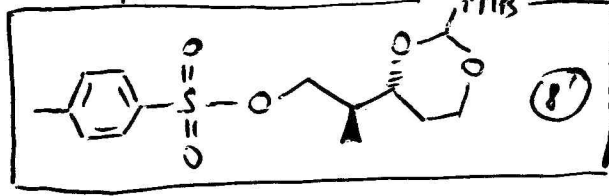
⇒ hybride de résonance $\text{O}=\text{O}^{\oplus}=\text{O}^{\ominus}$

⇒ O de type $\text{AX}_2\text{E}_1 \Rightarrow$ géométrie courbée en V,
 dont les barycentres des charges \oplus et \ominus ne
 sont pas confondus \Rightarrow O_3 est polaire

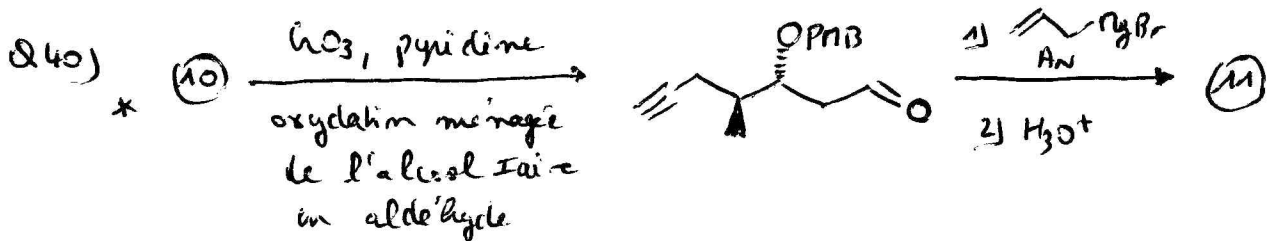
Q38) * la réaction entre l'alcool (8) et TSOCl permet d'activer
l'électrophilie du carbone fonctionnel de (8) en formant
 un bon groupe partant tosylate TsO^{\ominus} stabilisé par



* on obtient par AN-E de ⑧ sur-TsCl :

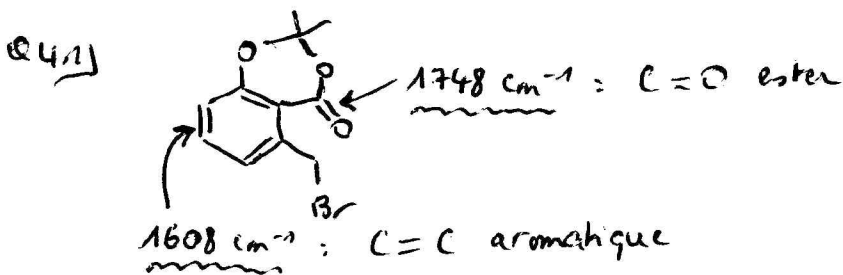


⇒ réactifs : MeMgBr et $\text{H-C}\equiv\text{C-H}$!

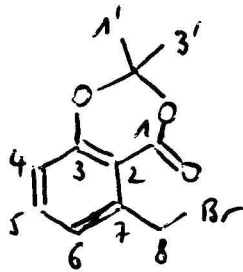


* inconvénients :

- l'aldéhyde intermédiaire possède aussi 1 fonction alcyne terminal ("acide" de $pK_A \approx 25$) qui réagit avec l'organomagnésien ⇒ nécessité d'utiliser 2 eq de $\text{CH}_2=\text{CH-MgBr}$
- l'AN de $\text{CH}_2=\text{CH-MgBr}$ peut être effectuée selon les 2 faces du plan de l'aldéhyde. On obtiendrait aussi le diastéréoisomère suivant de ⑪ :

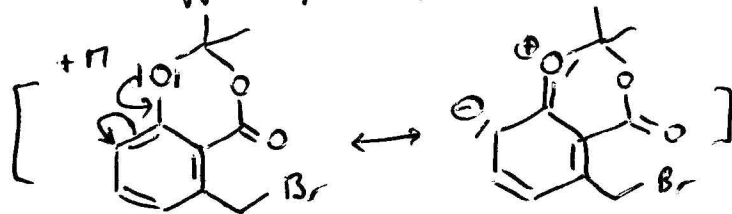


Q42)

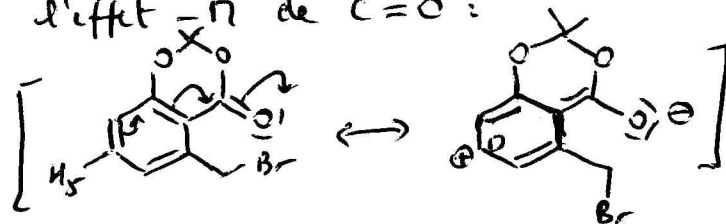


δ (ppm)	intégration + attribution	multiplécité justifiée
1,69	6H : $3H_{1'} + 3H_{3'}$	s car non couplés
2,67	2H : $2H_8$	s car non couplés
6,79	1H ₄	d car couplé à 1H ₅ en 3J
6,91	1H ₆	d car couplé à 1H ₅ en 3J
7,37	1H ₅	t car couplé à 1H ₄ + 1H ₆ en 3J avec $J_{45} = J_{56} = 8 \text{ Hz}$

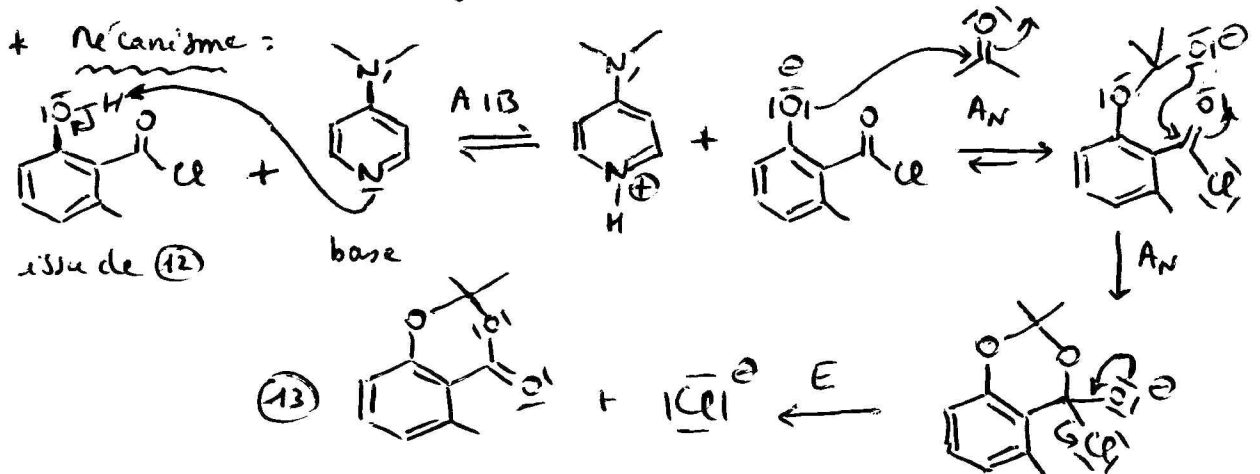
Rem : $\delta_4 < \delta_6$ car H₄ est blindé par l'effet +M de l'oxygène porté par C₃ :

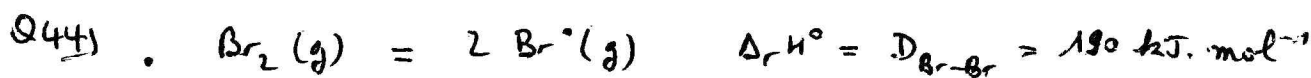


$\delta_5 > \delta_4$ et $\delta_5 > \delta_6$ car H₅ est déblindé par l'effet -M de C=O :



Q43) * Un chlorure d'acyle RCOCl est beaucoup plus électrophile qu'un acide carboxylique (Cl⁻ meilleur nucléofuge que HO⁻).





Or $E_{\text{photon}} = h\nu_{\text{photon}} = h \frac{c}{\lambda_{\text{photon}}}$ en Joule

$$\Rightarrow \lambda_{\text{photon}} = \frac{hc}{E_{\text{photon}}} = \frac{hc}{D_{\text{Br-Br}}} \times d_n$$

A.N: $\lambda_{\text{photon}} = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \cdot 3,0 \cdot 10^8}{190 \cdot 10^3} \times 6,0 \cdot 10^{23}$

$$= \frac{6,6 \times 18 \cdot 10^{-3}}{19 \cdot 10^4} \approx 6,6 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

$$\Rightarrow \boxed{\lambda_{\text{photon}} \approx 660 \text{ nm}} \quad (\text{domaine du visible})$$

Q45) * AEQS $\hat{=}$ Br^\cdot : $\frac{d[\text{Br}^\cdot]}{dt} \approx 0 = 2v_1 - 2v_{-1} - v_2 + v_3$

AEQS $\hat{=}$ R^\cdot : $\frac{d[\text{R}^\cdot]}{dt} \approx 0 = v_2 - v_3 \Rightarrow \boxed{v_2 = v_3}$

* AEQS global (Σ AEQS) $\Rightarrow 2v_1 - 2v_{-1} = 0 \Rightarrow \boxed{v_1 = v_{-1}}$

$$\Rightarrow k_1 [\text{Br}_2] = k_{-1} [\text{Br}^\cdot]^2$$

$$\Rightarrow \boxed{[\text{Br}^\cdot] = \left(\frac{k_1}{k_{-1}} [\text{Br}_2] \right)^{1/2}}$$

* Conclusion: par définition $v = \frac{d[\text{RBr}]}{dt}$ (formation de RBr)

$$\Rightarrow v = v_3 \quad \text{d'après le mécanisme}$$

$$\Rightarrow v = v_2 \quad (\text{car } v_3 = v_2)$$

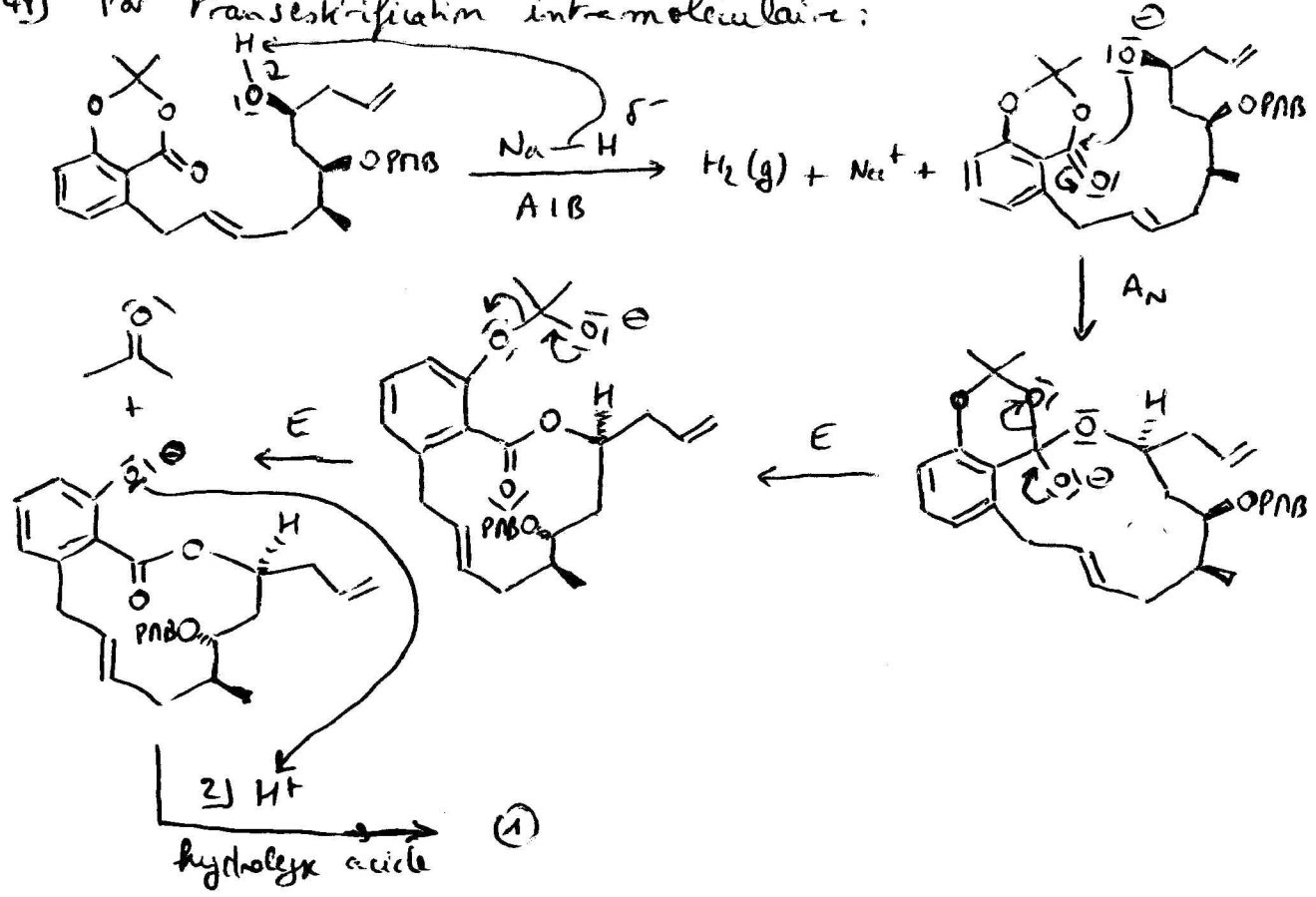
$$\Rightarrow \boxed{v = k_2 [\text{Br}^\cdot] [\text{RH}] = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{RH}]}$$

admet 1 ordre global $\frac{3}{2}$

Q46) D'après les données, Br₂ et NBS sont tous les deux très corrosifs, mortels par inhalation et très toxiques pour les organismes aquatiques. Cependant Br₂ est beaucoup plus volatil que NBS (température d'ébullition assez faible 58,8°C et pression de vapeur saturante non négligeable) ⇒ manipuler Br₂ est beaucoup plus risqué car il faut éviter de respirer ses vapeurs !
 On préfère manipuler NBS, solide habituellement (< 175°C)

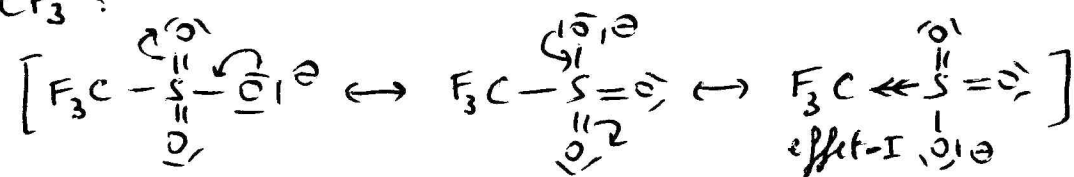
Q47) * NaH est une base forte permettant d'arracher le H acide de l'alcool (4)
 * Une forte dilution permet de favoriser une réaction intramoléculaire vis-à-vis de réaction inter-moléculaire.

Q48) Par transestérification intramoléculaire :



Q49) * (1) → (14) permet de protéger la fonction phénol de (1) sous forme d'éther silylé. R-O-Si(F)₃

* TIPS-OTf possède un excellent groupe partant TfO^- car stabilisé par mésomérie et par effet -I très fort de CF_3 :



\Rightarrow TIPS-OTf est meilleur électrophile que TIPS-Cl

Q50)

