

- Q1) 1) régiosélective car l'hydrogénation d'une double
 2) chimiosélective aussi les $C=C$ aromatiques ne sont pas touchés
 3) stéréosélective car obtient un seul énantiomère.

Q2) $Rh (Z=45) = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^7$

donc $Rh^+ : [G.R] 5s^1 4d^7$

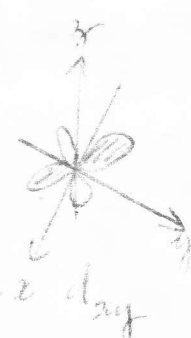
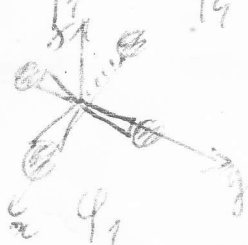
b) $H^- : 1s^2$

- Q3) ψ_2 et ψ_3 avec des OAP

donc $\psi_2 + p_y$ et $\psi_3 + p_x$



- et ψ_4 avec des OAP

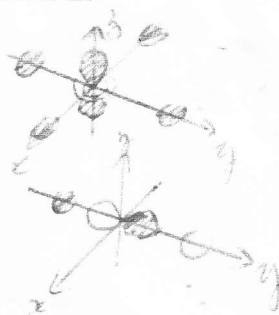


donc $\psi_4 + d_{x^2-y^2}$
 et $\psi_1 + d_{z^2}$

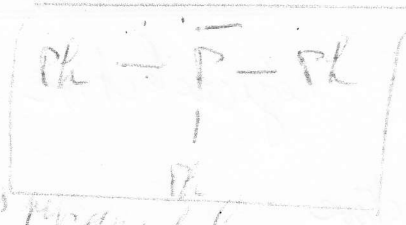
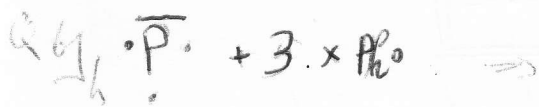
Q4) OM triante : $\psi_1 + z^2 \Rightarrow$

OM anti-triante : $\psi_2 - p_y \Rightarrow$

OM non-triante : Δ

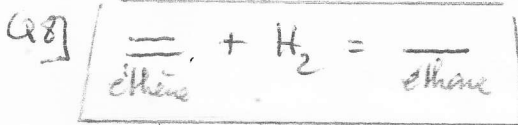
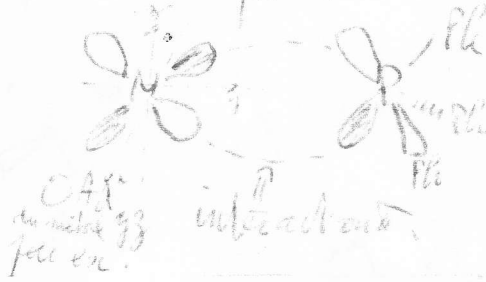
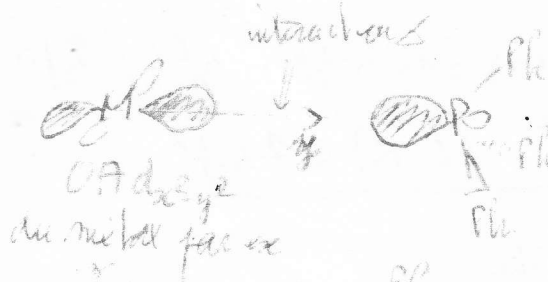


- Q5) car triante = 4 f 3 OM x 2 = 18e⁻. Avec 16e en occupé
 OM anti-triante = 5 de jà 2 OM anti-triante. ce
 n'est donc pas stable.



la géométrie : type AX_3E_1

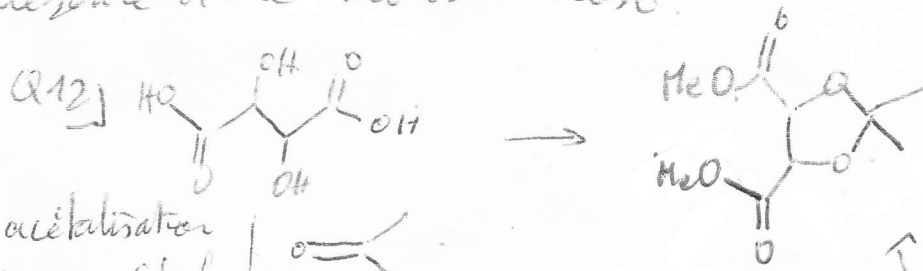
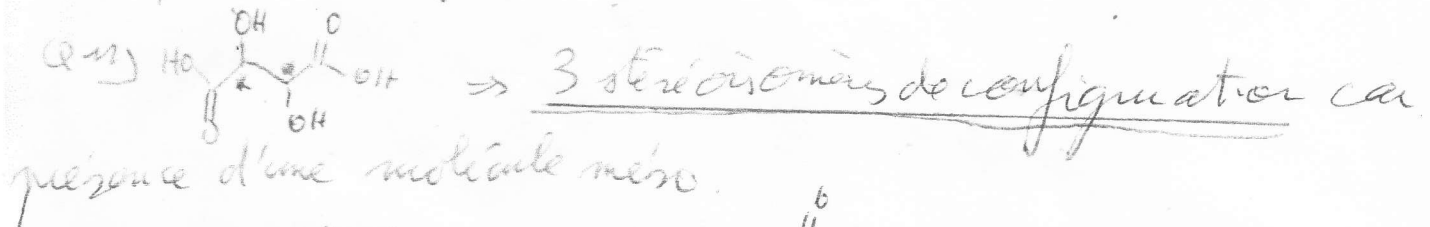
les angles inférieurs à 109°



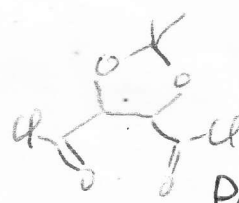
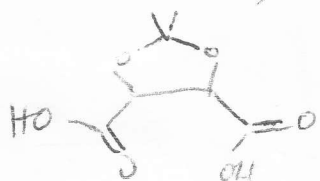
Q9] c'est le précurseur.

Q10] étape 1 = arrivée de ligand H_2 , formation de 2 liaisons $Rh-H$ et $\bar{I}NO$ de $Rh \rightarrow AO$.

étape 3 = association du solvant + insertion de $=$ dans $Rh-H$ car pas de modification du NO .

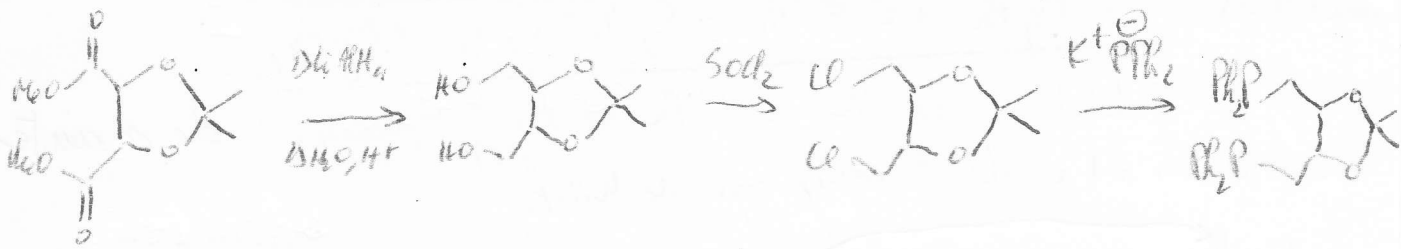


acétalisation
Dean-Stark
APTS

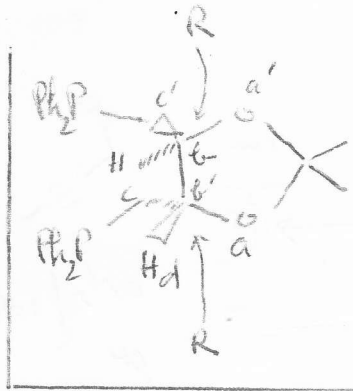


$MeOH$
 NEt_3 pour piéger HCl .

Q13)



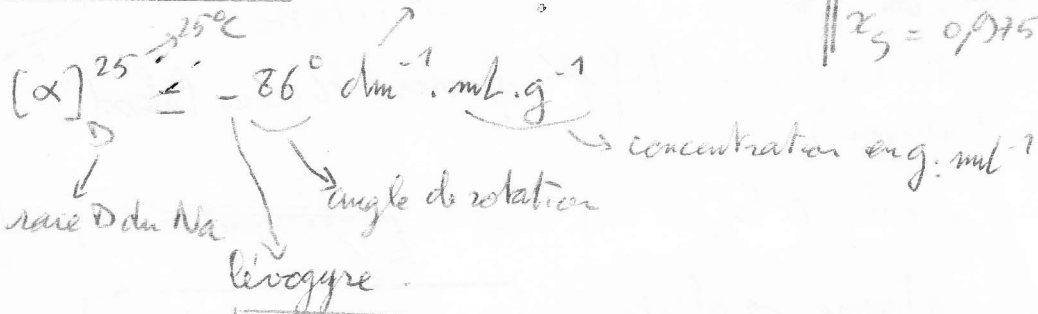
Q14)



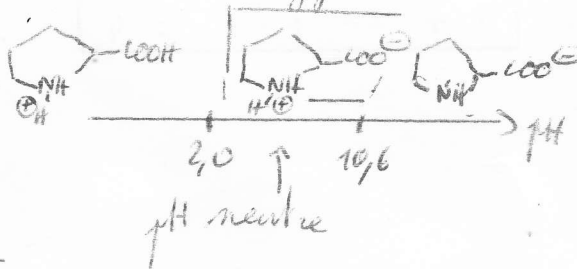
Q15) $|x_R - x_S| = 0,95 \Leftrightarrow \begin{cases} x_R - x_S = 0,95 \\ x_R + x_S = 1 \end{cases}$

Q15) $\downarrow$
 $x_R = 0,975$ et $x_S = 0,025$
 ou
 $x_S = 0,975$ et $x_R = 0,025$

Q16)

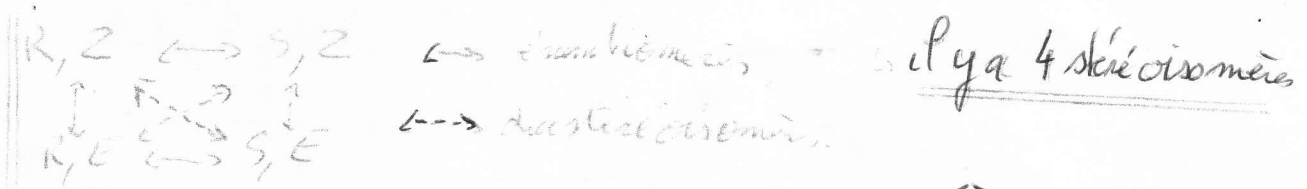
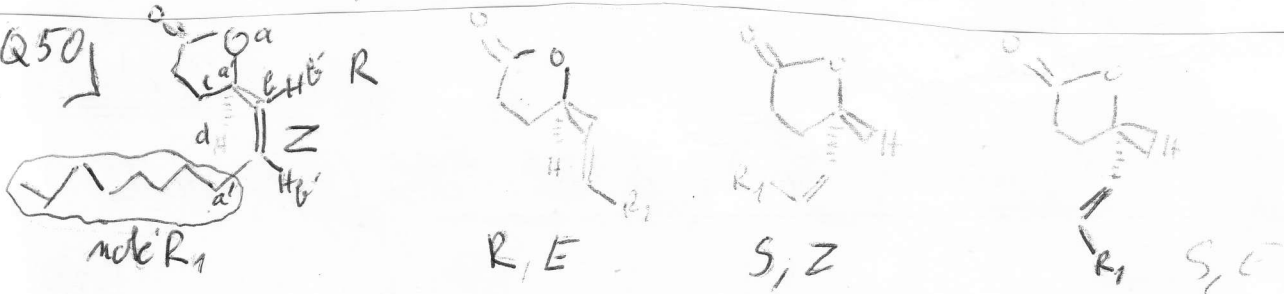


Q17)



Partie B

Q50)



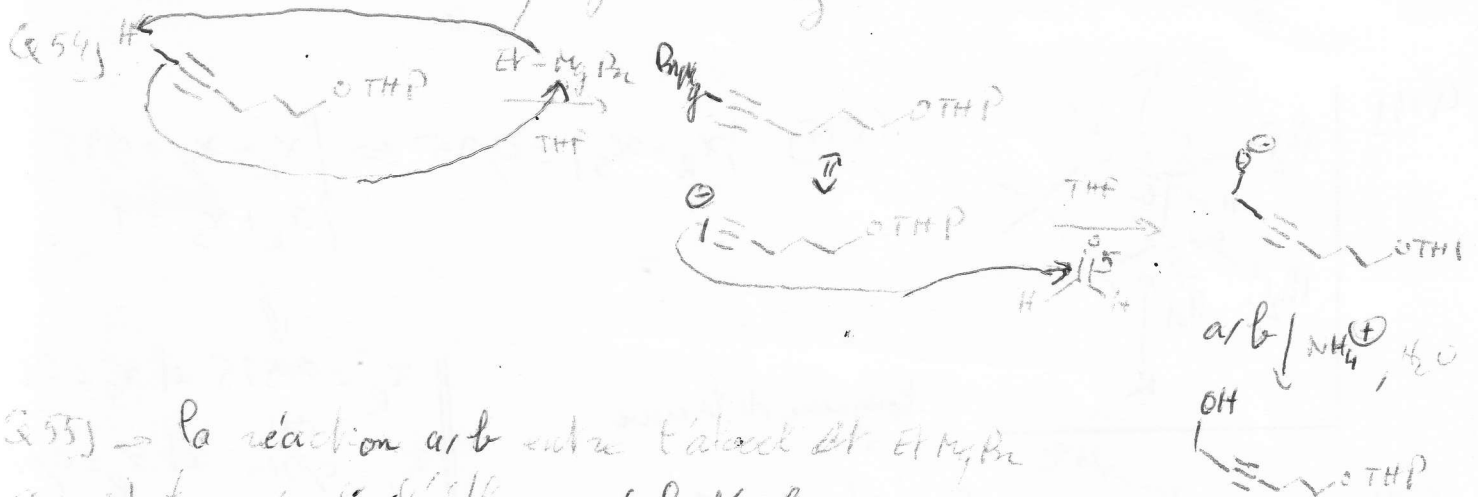
Q51) bon crée une fonction acétal car $\text{ROTHP} = \text{RO} \text{ } \text{O}$ (cf données).

bon utilise PAPS car c'est un acide extérol qui réagit l'intro-
 -duction d'eau.





↳ l'addition goutte à goutte de $EtBr$ sur $Mg_{(s)}$ permet de maintenir $Mg_{(s)}$ en excès et évite le couplage de Wurtz



Q55) → la réaction a/b entre l'alcool et $EtMgBr$ aurait formé de l'éthane. (cf pKa fournis 16 pour l'alcool et 25 pour l'alcyne)

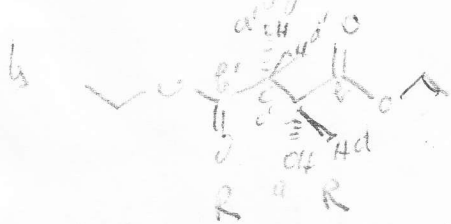
→ pour éviter cela, il est donc préférable de protéger l'alcool

Q56) → passage alcyne → alcène :



→ donc 3 est réduit en 4.

Q57) $(-) =$ lévogyre



$(-) =$ DET est donc R,R

Q58) dans 4 :



→ $\underline{C^{\bullet}}$ donc $C^{\bullet}$ $NO(C_2) = NO(C_3) = 0$

↳ dans 5 :

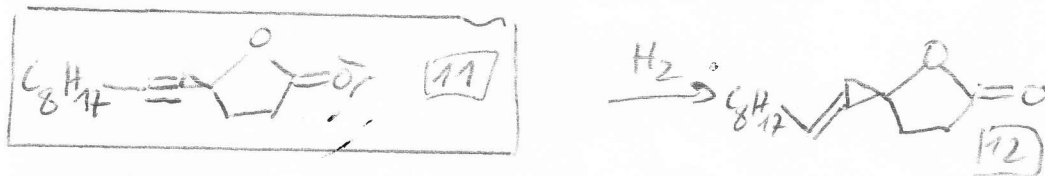
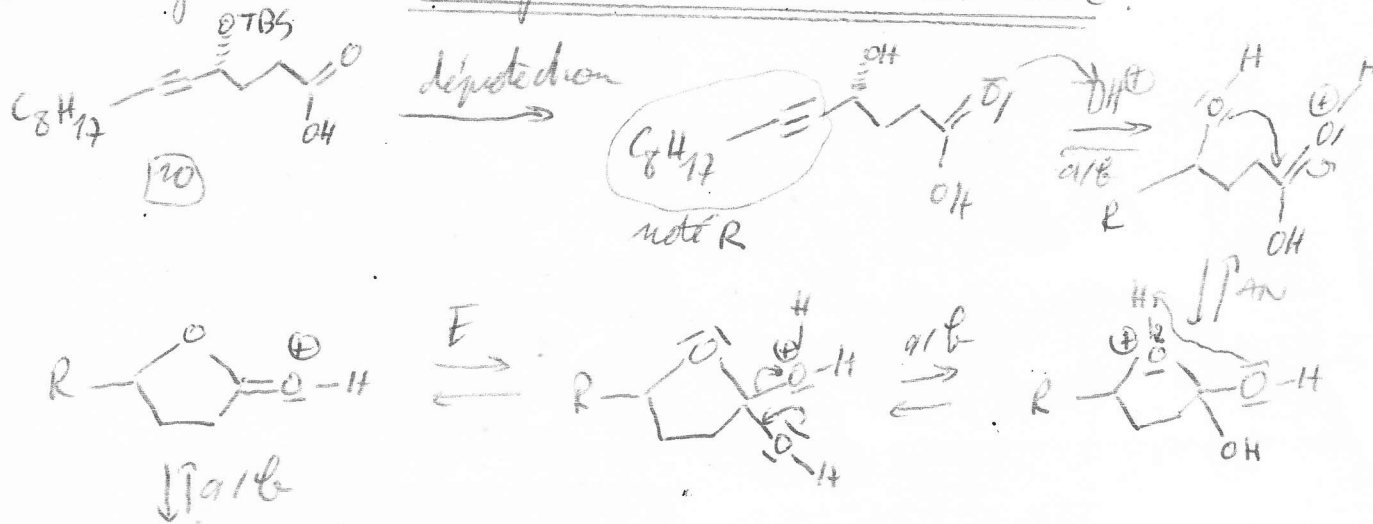


→ $\underline{C^{\bullet}}$ donc $C^{\bullet}$ $NO(C_2) = NO(C_3) = 0$

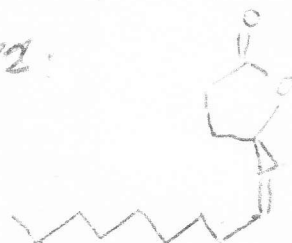
↳ donc 4 est oxydé en 5.

Q59) on souhaite oxyder la fonction alcool primaire de 8 en aldéhyde dans 3. Il faut donc protéger la fonction alcool secondaire.

Q60) il s'agit d'une estérification intramoléculaire.



Q61) le composé 12:



le composé 11:



Les deux le spectre A, les 2H à 5,6 ppm sont les H de l'alcène $\Rightarrow$ spectre A = 12.

En augmentant la résolution du spectre RMN, on permet avec accès aux constantes de couplage J qui permettent de faire la différence entre l'alcène Z et le E.

Q62) le rendement total est le produit de rendement de chaque étape, donc $r = 0,86 \times 0,85 \times 0,70 \times 0,77 \times 0,79 \times 0,70 \times 0,54 \times 0,85 \times 0,70 \times 0,75 \times 0,70$
 soit $r = 6,6\%$

le rendement trop faible. Nombreux étapes avec des rendements faibles (0,54 / 0,77 / 0,70...).

la notation / dénotation A économie d'atomes / chimie verte.

