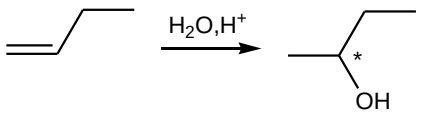
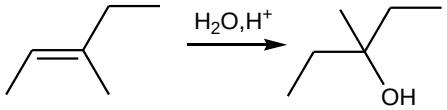
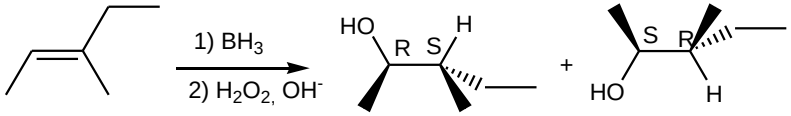
Exercice 1 :

1) 

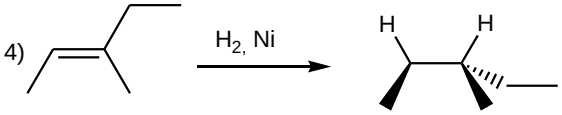
régio : Markovnikov
non stéréosélective
⇒ mélange racémique

2) 

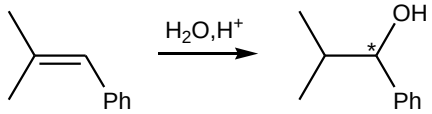
régio : Markovnikov

3) 

régio : Anti-Markovnikov
SYN addition ⇒ diastéréospécifique

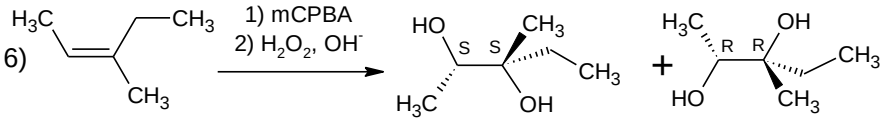
4) 

SYN addition ⇒ diastéréospécifique, mais aucun C* ⇒ 1 seul produit

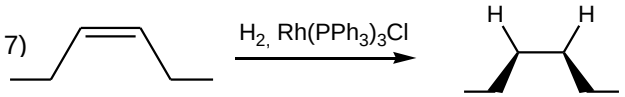
5) 

régio : Markovnikov
non stéréosélective
⇒ mélange racémique

!!! le C+ tertiaire n'est pas le plus stable, c'est celui stabilisé par effet +M de -Ph

6) 

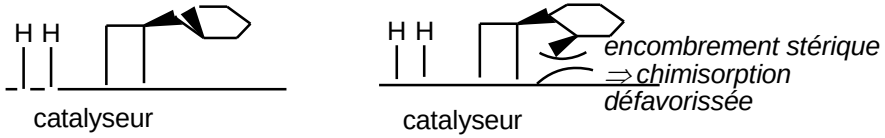
ANTI-addition : diastéréospécifique

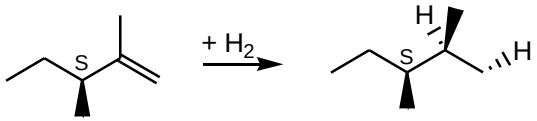
7) 

SYN addition ⇒ diastéréospécifique, mais aucun C* ⇒ 1 seul produit

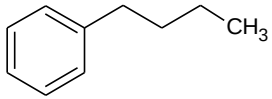
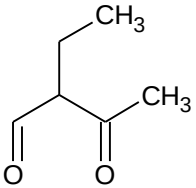
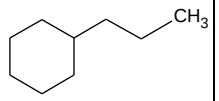
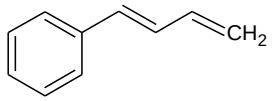
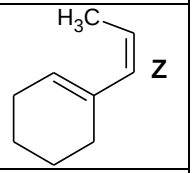
Exercice 2 :

A/a) Cette énatiospécificité est due à la gène stérique du groupement méthyle (plus volumineux q'un hydrogène) lors des phases d'adsorption (physi et chimisorption) de l'alcène sur le catalyseur métallique.



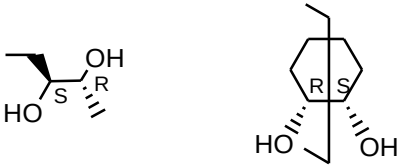
b) 

B/

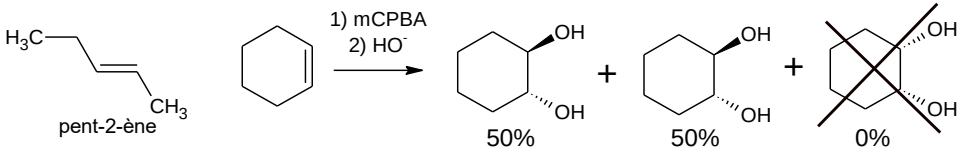
	A	B	C
Ni Raney			
Pd Lindlar		B inchangé	 **Z**
Rmq	l'aromatique est trop stable pour être hydrogéné il faudrait $P(H_2) \geq 100$ bar	Le carbonyle est trop stable pour être hydrogéné, il faudrait $P(H_2) \geq 10$bar	

Exercice 3 :

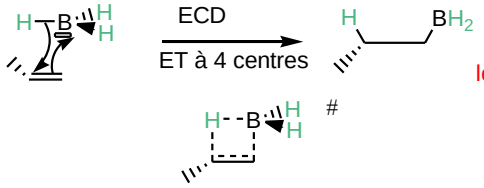
1-

a) 

b) a- possède 2 C* et aucune symétrie en 2D ⇨ 2^2 stéréoisomères de configuration.
b- possède 2 C* et 1 symétrie en 2D ⇨ 2^2-1 = 3 stéréoisomères de configuration dont le composé méso
c) a- chirale ; b- NON chirale car elle possède 1 plan de symétrie, c'est le composé méso.
2- L'addition est diastéréospécifique ANTI :
On peut obtenir a- et son énantiomère par ANTI-dihydroxylation sur l'alcène (E) pen-2-ène.
Par contre impossible d'obtenir b- par anti-addition car le cyclohexène a sa configuration bloquée en Z :

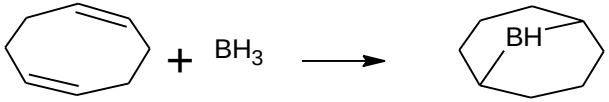


Exercice 4 :
1. 1) BH_3 dans l'éther 2) H_2O_2, HO^-
méca :



régiosélectivité:
le B se fixe sur le C le moins emcombré
diastéréospécifique à 100%:
syn-addition

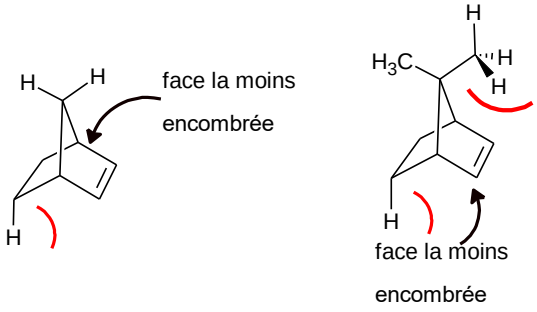
2.



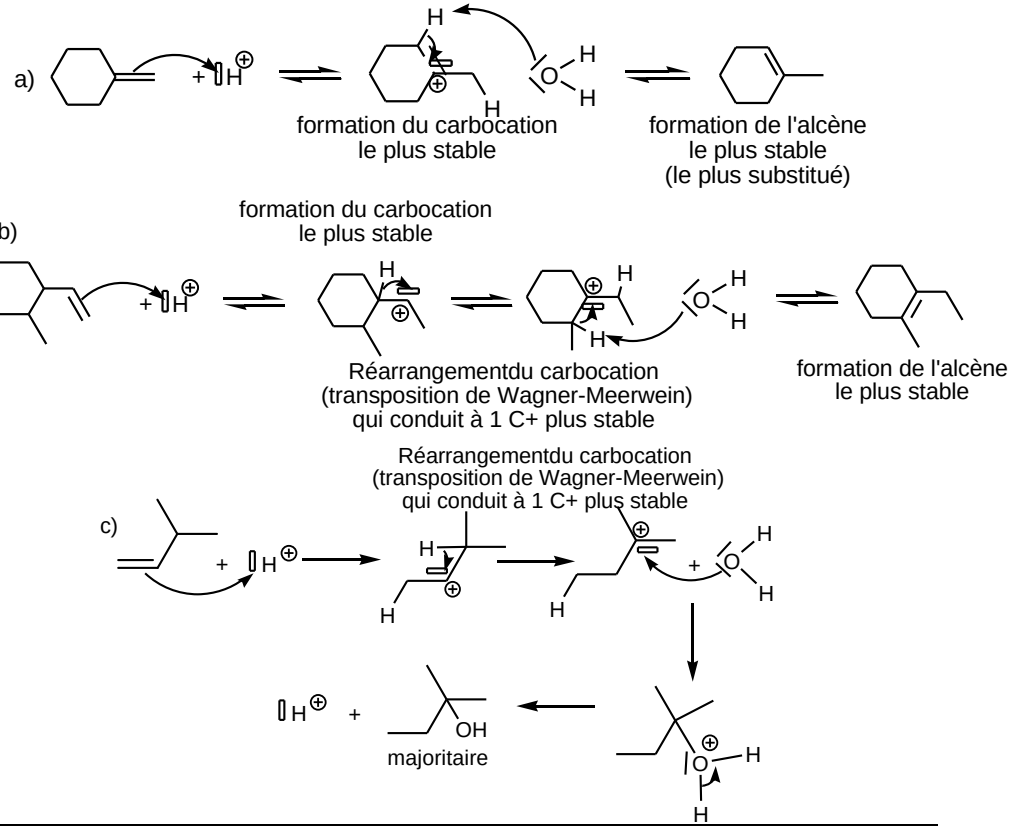
9-BBN

3. Exp A : la relation entre les 2 produits est l'isomérie de position : la réaction d'hydroboration est régiosélective (pas à 100%), cette **régiosélectivité anti-Markovnikov** est exaltée par l'emploi du 9-BBN qui est plus encombré que le BH_3.
Exp B : la relation entre les 2 produits est la diastéréoisomérie : la réaction est diastéréosélective est favorise l'addition du BH sur la face la moins encombrée de l'alcène : **stéréosélectivité faciale**.
Cas 1) la face la moins encombrée reste assez dégagée : pas de préférence entre BH_3 et 9-BBN

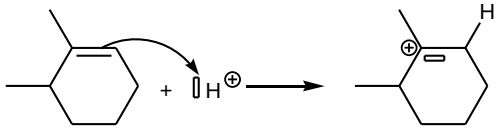
Cas 2) la face la moins encombrée est beaucoup moins dégagée (puisque c'était la face la plus encombrée du cas précédent), l'ajout du borane très encombré favorise grandement la diastéréosélectivité.



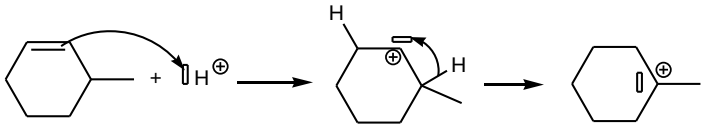
Exercice 5 :



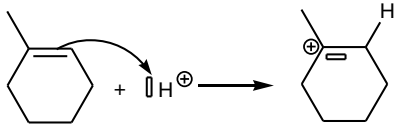
Exercice 6 :



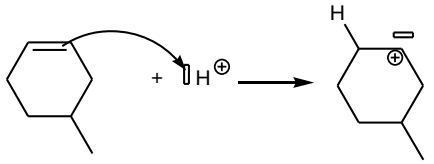
C+ tertiaire ⇒ stable ⇒ pas de transposition



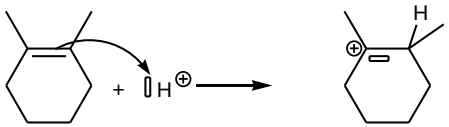
C+ secondaire ⇒ peu mieux faire !
⇒ transposition d'un H



C+ tertiaire ⇒ stable ⇒ pas de transposition



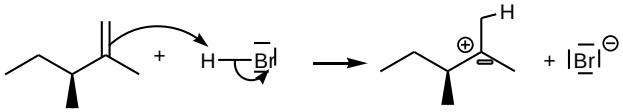
C+ secondaire ⇒ peu mieux faire !
⇒ mais un transposition d'un H adjacent de change rien
(méthyl trop éloigné)



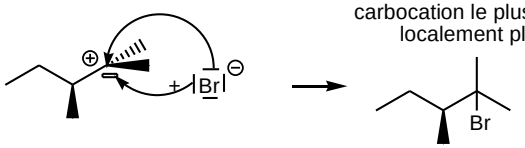
C+ tertiaire ⇒ stable ⇒ pas de transposition

Exercice 7 :

1)

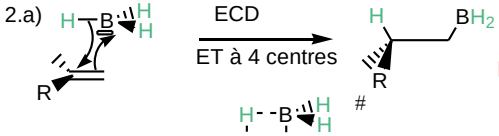


carbocation le plus stable
localement plan



On obtient **1 seul stéréoisomère:**
le (3S)-2-bromo-2,3-diméthyl-pentane
(Régiosélectivité Markovnikov)

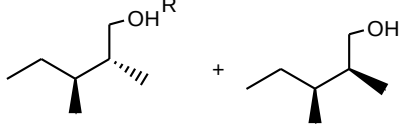
2.a)



régiosélectivité:
le B se fixe sur le C le moins emcombré
diastéréospécifique à 100%:
syn-addition

avec R =

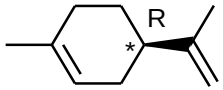
2.b)



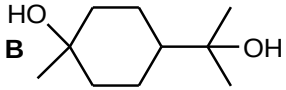
H_1 et H_2 sont des diastéréoisomère car la configuration du C_3 reste inchangée par la réaction. Le mélange est donc optiquement actif

Exercice 8 :

1a) oui elle possède 1 C*

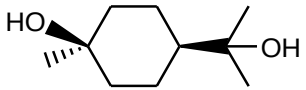


b)

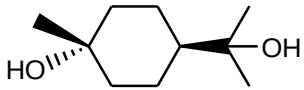


B

La régiosélectivité est dictée par la règlé de Markovnikov.
c) B n'a pas de C* et 1 plan de symétrie ⇨ elle est achirale.
Par contre il existe 2 diastéréoisomères : le CIS et le TRANS :

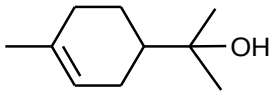


CIS



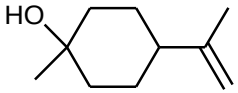
TRANS

2- En proportion stoechiométrique seule 1 liaison alcène sera hydratée. On peut envisager 2 produits :



C

ou



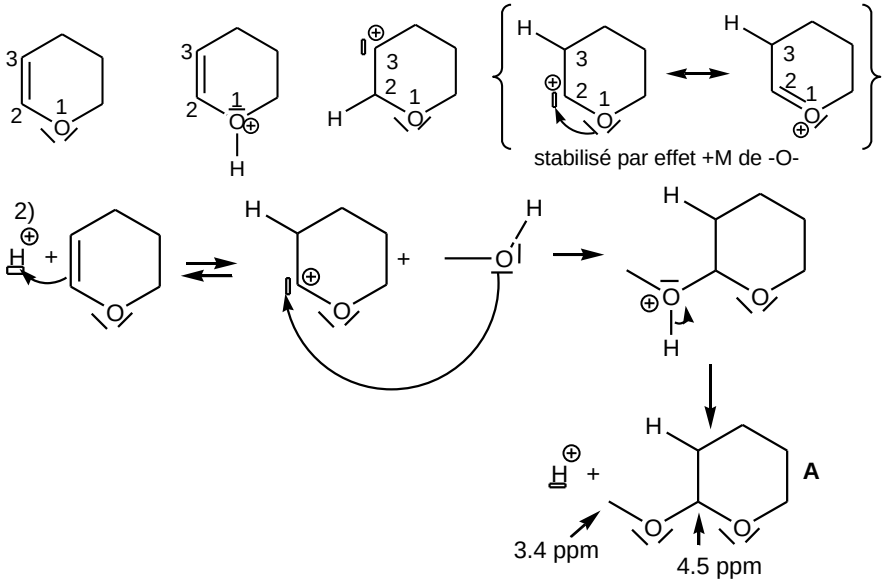
D

a- Sous contrôle stérique, la liaison C=C la moins encombrée sera attaquée, c'est donc celle exo-cylique qui conduit à **C.**
b- Sous contrôle de charge H^+ attaquera le site le plus négatif de la molécule, cad C24 d'après les données de charge. On obtiendra alors majoritairement **C**.

c- Sous contrôle orbitalaire, d'après le th. De Fukui la BV de H^+ attaque la HO du limonène car il joue le rôle de nucléophile.
De plus par le principe de recouvrement maximum, H^+ attaquera C7 (site de probabilité de présence la plus grande). Le produit majoritaire sera alors **D**.

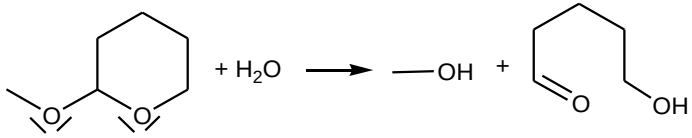
Exercice 9

1) les 3 sites de protonations sont le O et les 2 C de la C=C, le plus stable est le n°3.



3) La fonction ainsi créée est une fonction **acétale**.

4) Pour la déprotection : hydrolyse en milieu acide H_2SO_4.



5) Tous les réactifs autres que acide seront inertes sur l'acétale :
- bases (RMgX, LDA, OH^-, …) : pas de formation de l'alcoolate
- les oxydants (MnO_4^-, CrO_3, …) : pas de formation de carbonyle ou d'AC.

Exercice 10 :

1) ni=4

2) pas d'alcène, 1 cycle aromatique de type benzénique (3 c=c conjuguées + 1 cycle).

3) RMN de D :

	δ (ppm)	intensité	Multiplet	Nbr de H couplés	Motif
H^A	7.5	5	Mal def	?	
H^B	9.5	1	s	0	aldehyde

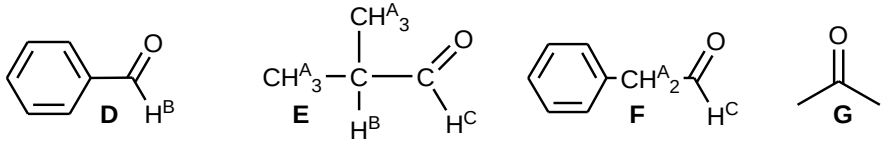
RMN de E

	δ (ppm)	intensité	Multiplet	Nbr de H couplés	Motif
H^A	1.1	6	D	1 H^B	
H^B	2.7	1	Mal def	6 H^A + 1 H^C	
H^C	9.5	1	d	1 H^B	aldehyde

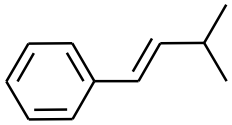
RMN de F

	δ (ppm)	intensité	Multiplet	Nbr de H couplés	Motif
H^A	3.1	2	D	1 H^C	
H^B	7.2	5	Mal def	?	
H^C	9.5	1	T	2 H^A	aldehyde

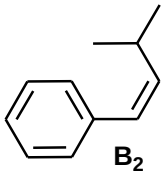
Spectre de G : c'est une cétone (pas de δ autour de 9 ppm) et tous ses H sont isochrones ⇒ propanone



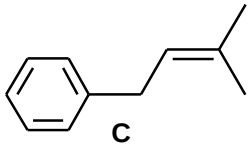
4) L'oxydation de Lemieux Johnson permet de localiser les C=C mais ne permet pas de déterminer leur configuration Z ou E ⇒ la structure de B n'est pas connue sans ambiguité.



B_1

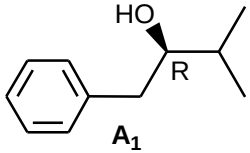


B_2

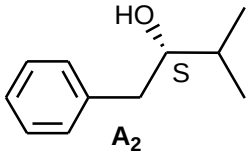


C

5) La déshydratation étant non stéréospecifique, on ne peut remonter à la configuration de l'alcool de départ qui peut-être R ou S.



A_1



A_2

6) **Régiosélectivité Markovnikov généralisée** : on obtient l'alcène le plus stable : **celui conjugué** !

7) **A** : fonction alcool : bande large et intense autour de 3400 cm^{-1} (OH lié car alcool pur)

B : fonction alcène : bande fine et moyenne autour de 1650 cm^{-1}

D : fonction carbonyle : bande fine et intense autour de 1700 cm^{-1}