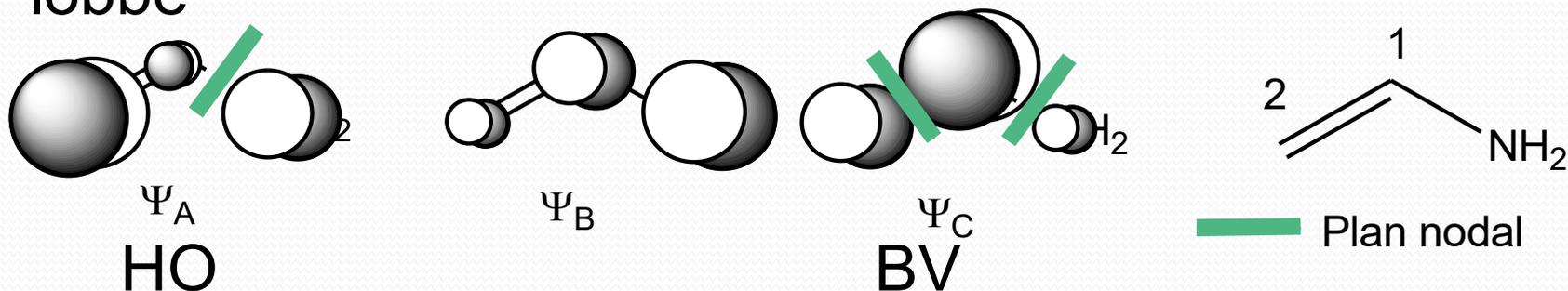


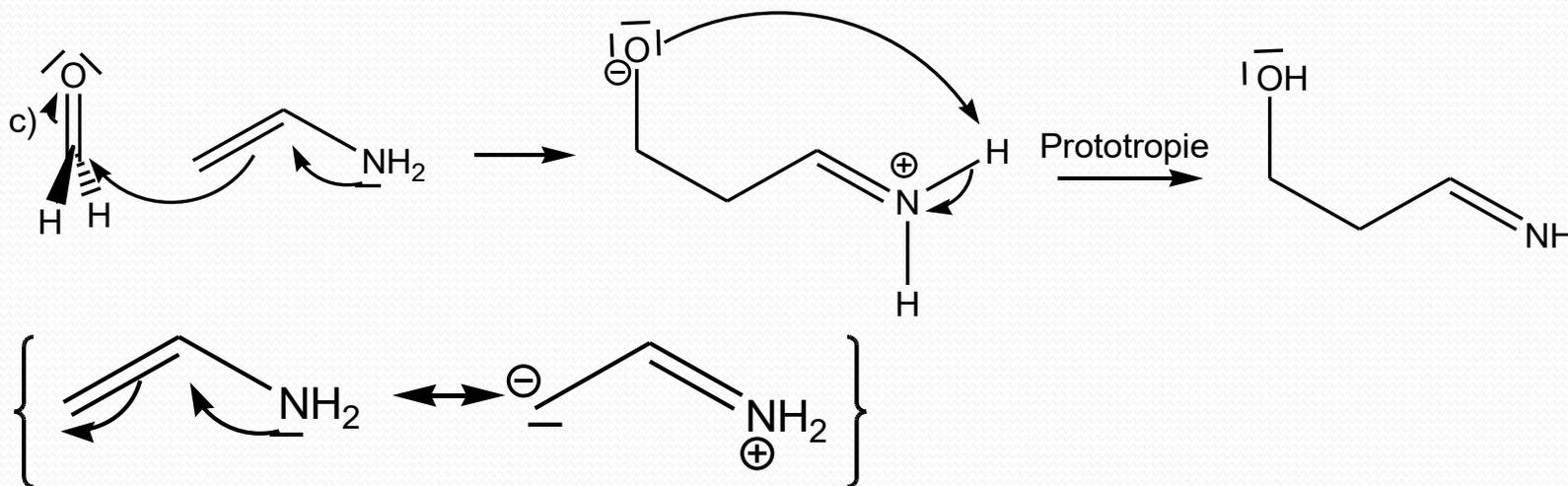
DM3

# Ex 1

- Attention à la numérotation
- le plus gros lobbe doit être visiblement le plus gros lobbe

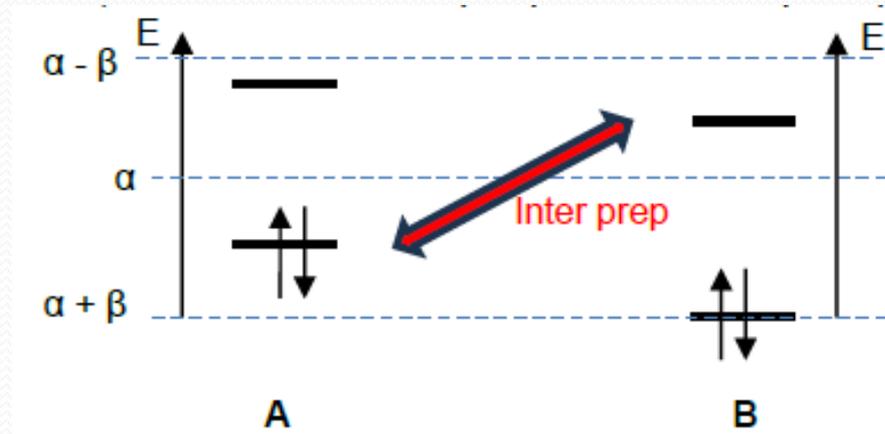


- énamine : Nu : on examine sa HO : attaque avec C2



# Ex 2 Contrôle orbitalaire

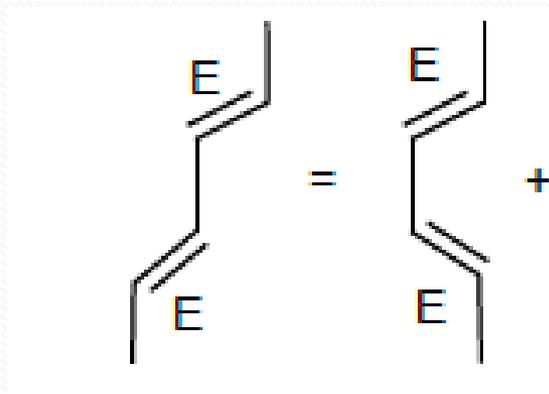
- 1/ FUKUI
- 2/ si on vous donne les énergies des OF, il faut au choix :
  - calculer  $\Delta E(\text{HO}_A/\text{BV}_B)$  et  $\Delta E(\text{HO}_B/\text{BV}_A)$
  - faire un diagramme énergétique



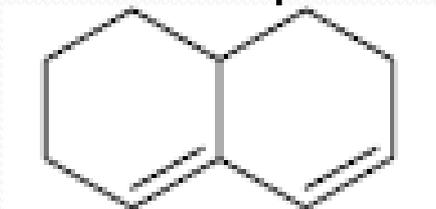
- Conclure sur l'IFP
- 3/ ne considérer que les OM de l'IFP, puis appliquer le principe de  $S_{\text{max}}$  : les plus gros lobes en valeur absolue des 2 OM interagissent ensemble.

# Diels Alder

- attention au s-trans : si on peut on change la conformation (sans changer la configuration !!!)



- si la conformation s-trans est bloquée par des cycles la réaction de Diels-Alder est impossible

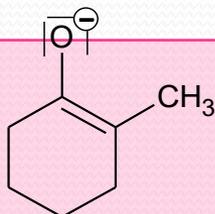


# Ex 3

## Carbonyle

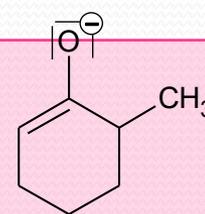


## Enolate cinétique

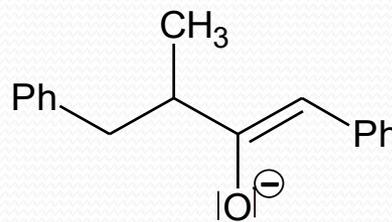
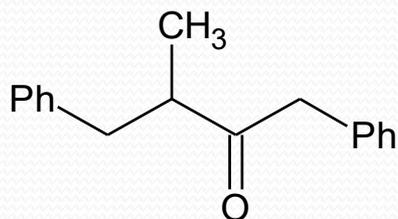


l'énolate cinétique car on arrache le H le moins encombré

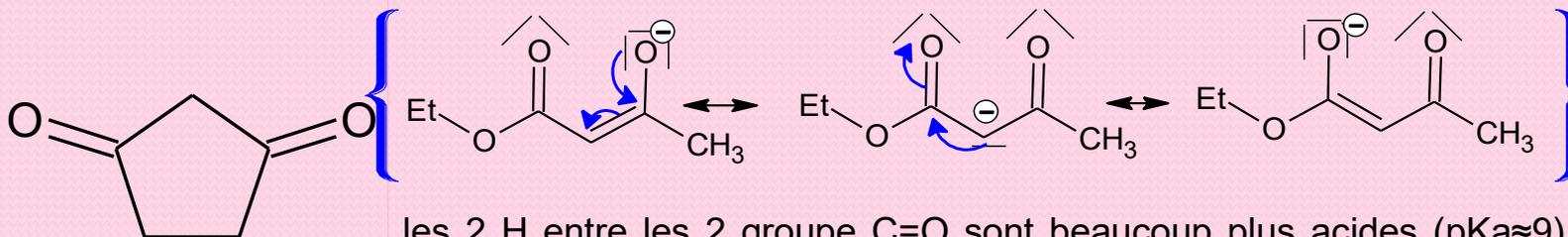
## Enolate thermo



l'énolate le plus stable car l'alcène est le plus substitué



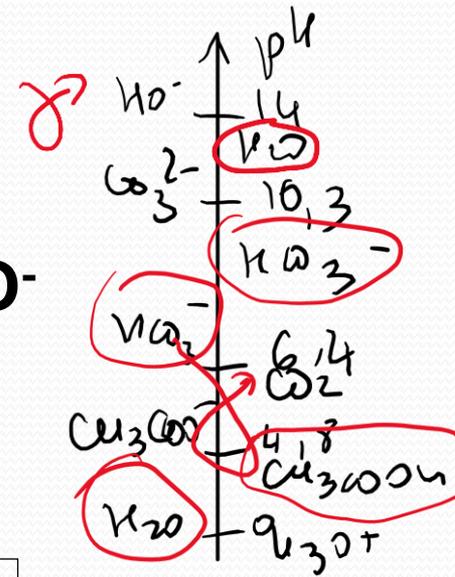
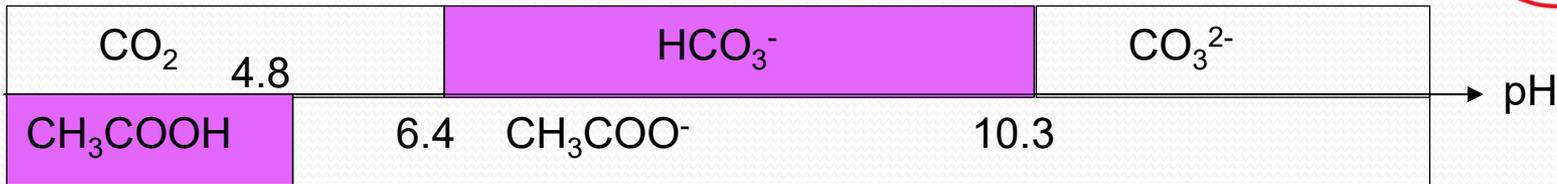
C'est l'énolate cinétique car on arrache le H le moins encombré, mais aussi l'énolate le plus stable car l'alcène est conjugué avec -Ph



les 2 H entre les 2 groupe C=O sont beaucoup plus acides ( $pK_a \approx 9$ ) que les 4 autres ( $pK_a \approx 20-25$ ) car en  $\alpha$  de 2 groupes à effet  $-M$  (impossible d'accélérer une réaction thermodynamiquement défavorisée)

# Ex 4

- $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COO}^-$
- $K = K_a / K_{a1} = 10^{(pK_{a1} - pK_a)} = 10^{6.4 - 4.8} = 10^{+1.6} > 1 \Rightarrow$   
réaction favorisée thermodynamiquement



- $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{HCO}_3^-$  ont **des domaines de stabilité disjoints**, ils ne peuvent cohabiter majoritairement tous les 2  $\Rightarrow$  la réaction est favorisée thermodynamiquement

Aucune formule acceptée !!! Vous devez

- Tracer l'axe
- Trouver l'EC (ou la RPE)
- faire le tableau d'avancement en faisant si possible des Hypothèses H
- Utiliser une des (4) formules de calcul de pH
  - (1)  $\text{pH} = -\log h$
  - (2)  $\text{pH} = \text{pKa} + \log\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$
  - (3)  $\text{pH} = \text{pKe} - \text{pOH} = 14 + \log w$
  - (4)  $\text{pH}_{\text{amphotère}} = \frac{\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2}{2}$
- vérifier un minimum les H !!!



*That's all Folks!*