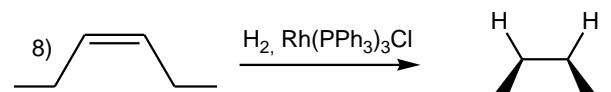
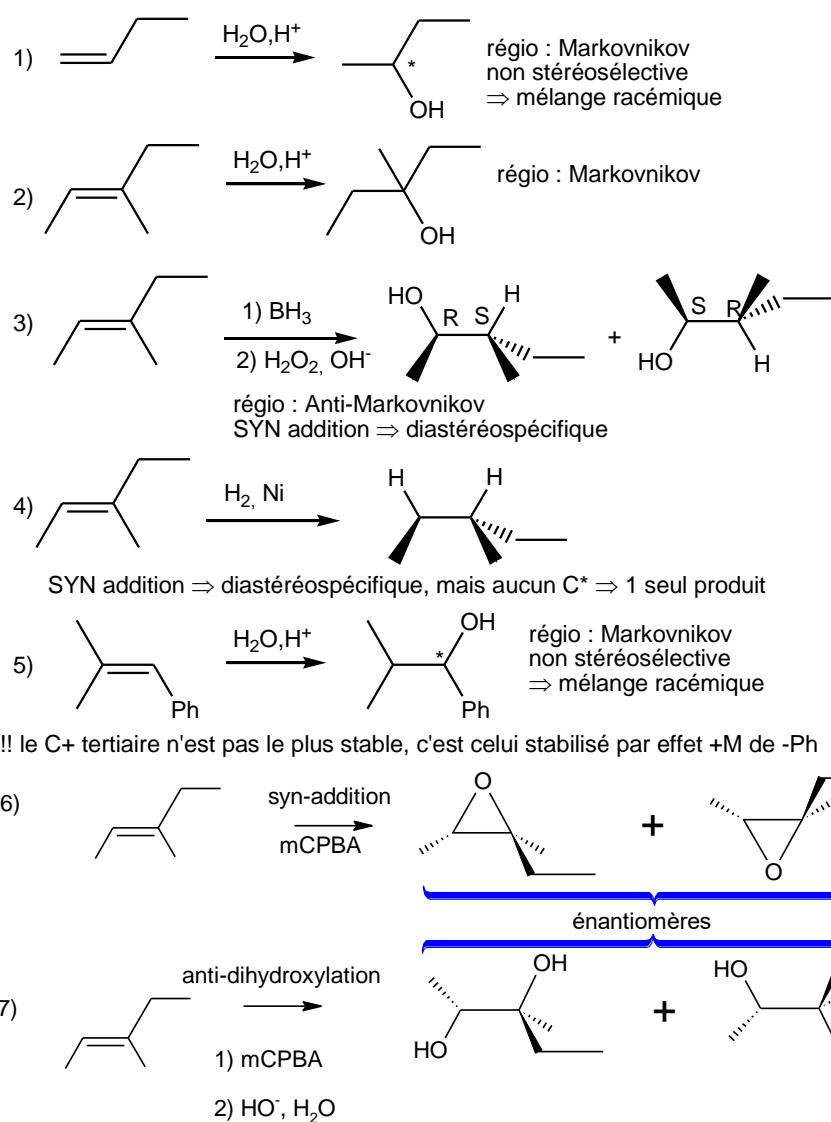


Exercice 1 :



SYN addition \Rightarrow diastéréospécifique, mais aucun C* \Rightarrow 1 seul produit

Exercice 2 :

1) méca cf. cours (1-diffusion, 2-physisorption, 3-chimisorption, 4- réaction en 2 étapes : formation de C-H, formation de la 2^{ème} C-H, 5- diffusion)
On obtient le butane.

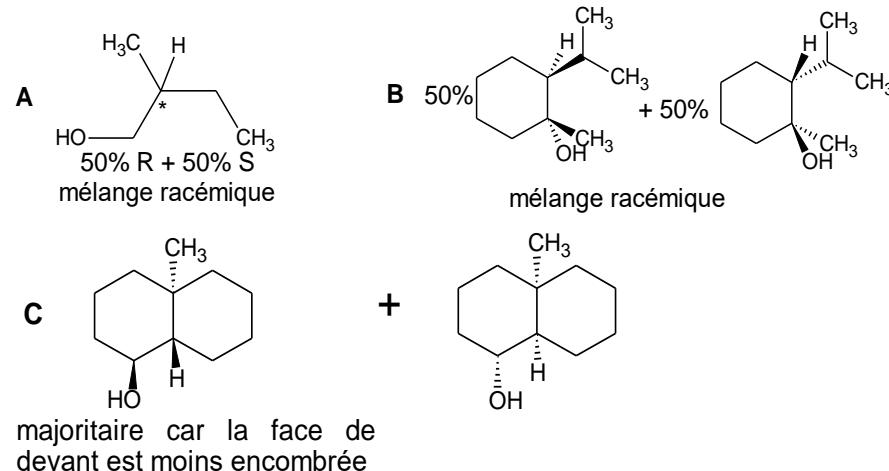
2)

| COP | A | B | C |
|-----|---|---|---|
| a) | | | |
| b) | | | |

a) hydrogénéation de toutes les fonctions π d'alcène et d'alcyne

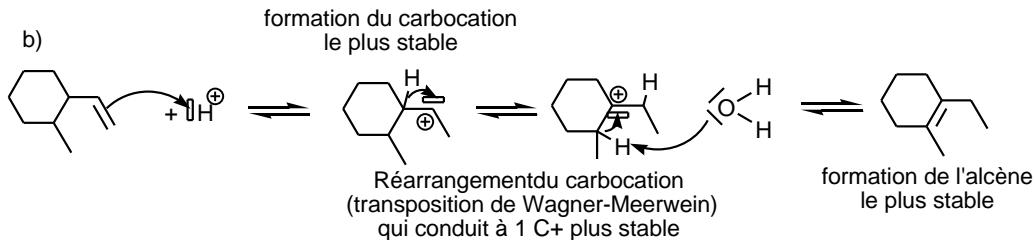
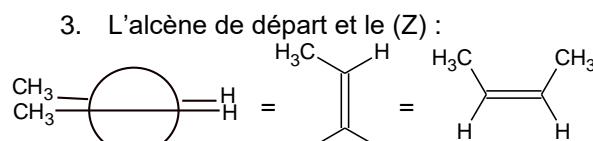
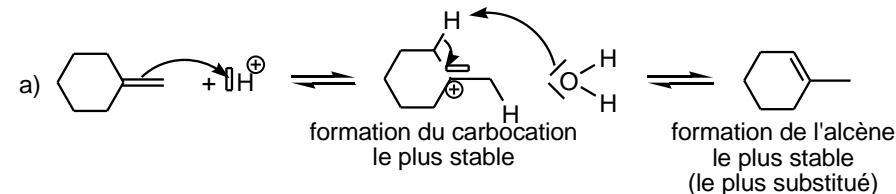
b) hydrogénéation que d'1 fonction π d'alcyne (pour former une fonction alcène Z)

Exercice 3 :

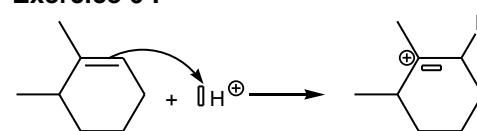
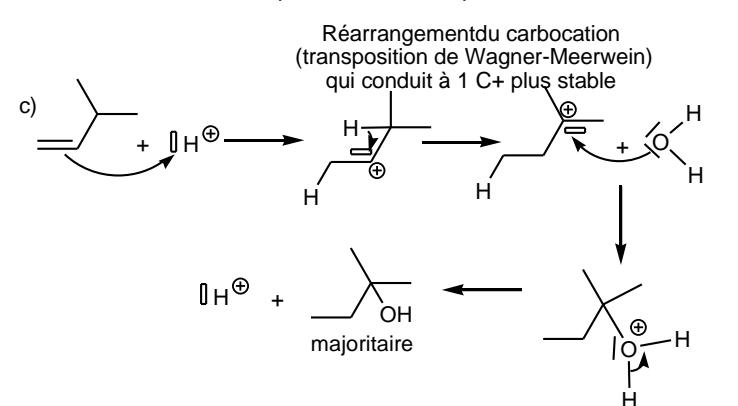
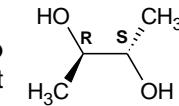


Pour aller plus loin : les 2 faces de la fonction alcène sont dites **prochirale** et plus précisément **diastéréotopiques** : selon la face attaquée, cela conduit à 2 diastéréoisomères différents. Comme l'un est privilégié elle est aussi **diastéréosélective**.

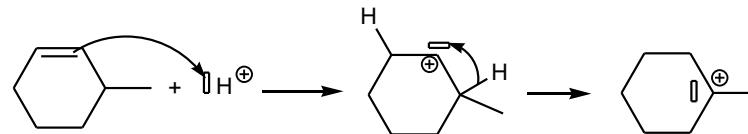
Exercice 4 :



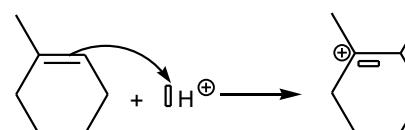
4. On obtiendrait 1 seul produit car la réaction est **diastéréospécifique**



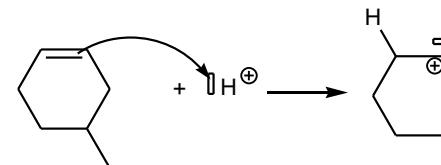
C+ tertiaire \Rightarrow stable \Rightarrow pas de transposition



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



C+ tertiaire \Rightarrow stable \Rightarrow pas de transposition

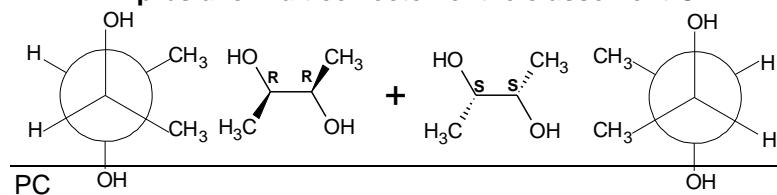


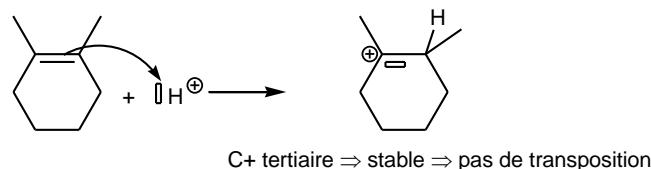
C+ secondaire \Rightarrow peu mieux faire !
 \Rightarrow mais un transposition d'un H adjacente de change rien
(méthyl trop éloigné)

Exercice 5 :

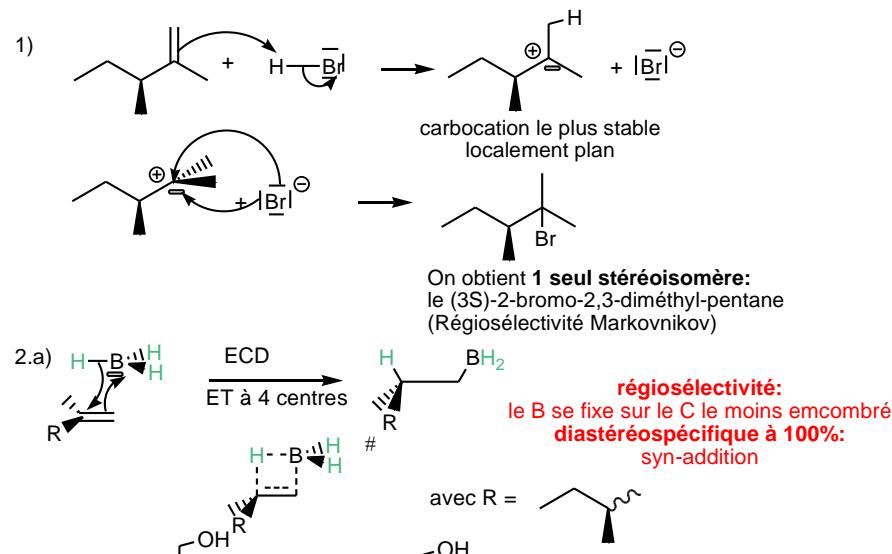
1. anti-dihydroxylation

2. Après avoir fait correctement le classement CIP :





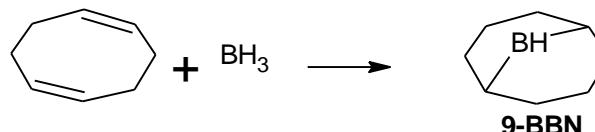
Exercice 7 :



Exercice 8 :

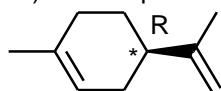
1. 2a et 2b sont des **diastéréoisomères** car C₅ garde la même configuration.
- 2a correspond à un mélange à priori racémique car C₆ peut être R ou S, de même pour 2b.
- Donc le mélange de produit est optiquement inactif.
2. On a :
 - une **régioselectivité** puisque chaque OH se place sur le C le moins encombré

- une **diastéréospécificité** puisque le H et le OH se place du même côté (SYN-addition) visible sur C₁ et C₂.
- une **absence de chimiosélectivité** : les 2 fonctions alcène ont réagi.
- 3. La réaction devient chimiosélective : seule la C=C la moins encombrée va réagir car le 9-BBN est très encombré
- 4.



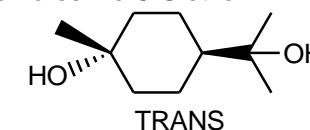
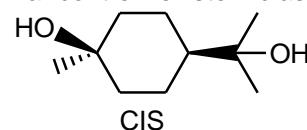
Exercice 9 :

- 1a) oui elle possède 1 C*

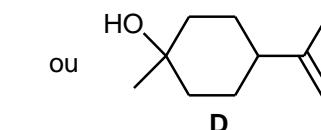
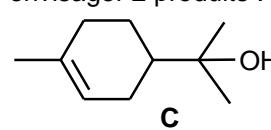


La régiosélectivité est dictée par la règle de Markovnikov.

- c) B n'a pas de C* et 1 plan de symétrie \Rightarrow elle est achirale. Par contre il existe 2 diastéréoisomères : le CIS et le TRANS :



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



a- Sous contrôle stérique, la liaison C=C la moins encombrée sera attaquée, c'est donc celle exo-cyclique qui conduit à C.

b- Sous contrôle de charge H⁺ attaqua le site le plus négatif de la molécule, cad C24 d'après les données de charge. On obtiendra alors majoritairement C.

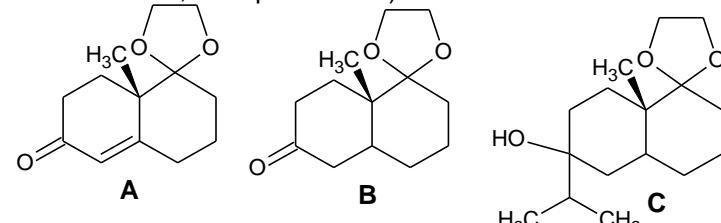
c- Sous contrôle orbitalaire, d'après le th. De Fukui la BV de H⁺ attaque la HO du limonène car il joue le rôle de nucléophile.

De plus par le principe de recouvrement maximum, H⁺ attaqua C7 (site de probabilité de présence la plus grande). Le produit majoritaire sera alors D.

Exercice 10 :

1) La réaction de formation de **A** est une **cétalisation**.

Pour le méca cf. S6 (1-activation protonique du carbonyl, 2- AN de l'alcool, 3- déprotonation pour former l'hémicétal, 4- activation protonique de $-\text{OH}$, 5- E d' H_2O , 6- AN de l'alcool, 7- déprotonation)



2) **Catalyse hétérogène** puisque le catalyseur est solide. On aurait pu faire une catalyse homogène à l'aide du catalyseur de Wilkinson.

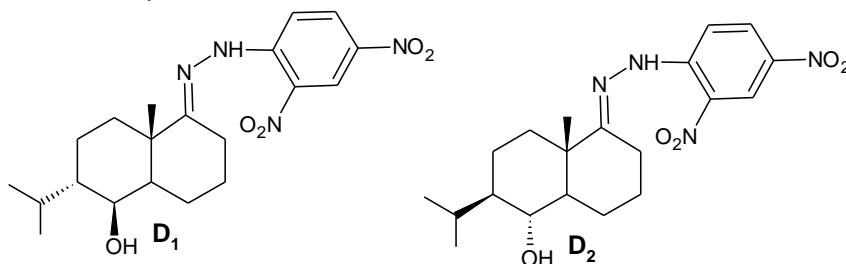
3) méca : cf. chap O-2 : AN d'un organomagnésien sur un carbonyle (1- AN , 2- hydrolyse acide)

Solvant pour la synthèse magnésienne : diéthyléther

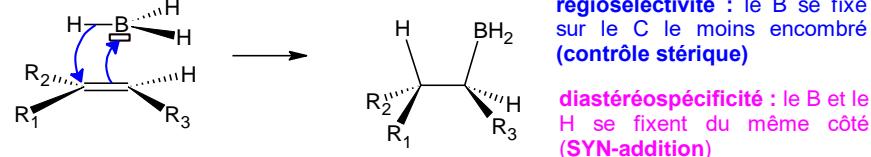
précautions : cf. O-2

4) On a une régiosélectivité anti-Markovnikov dictée par un contrôle stérique : lors de l'hydroboration le **B** se place sur le **C** le moins encombré. Ainsi le groupe HO sera sur le **C** le moins encombré.

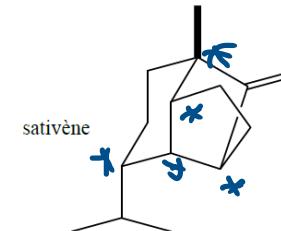
De plus on a une **SYN-addition** : diastéréospécificité, car le mécanisme est synchrone.



D₁ et **D₂** sont des diastéréoisomères car 1 des 3 C^* n'est pas inversé. Le mélange est donc optiquement actif.



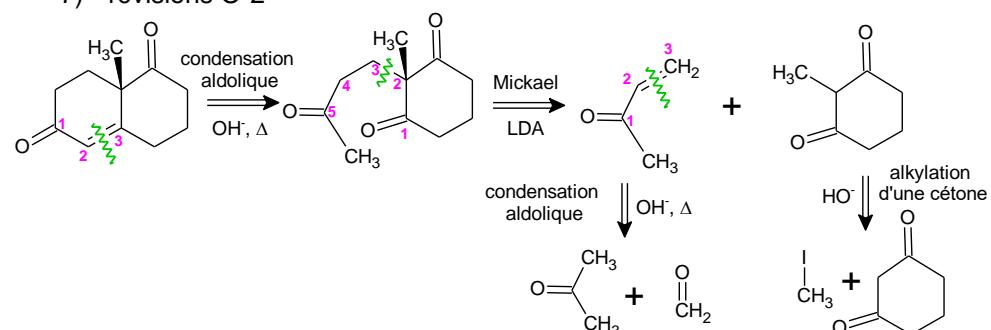
5) la molécule de Sativène est chirale : elle possède 5 C^* et aucun plan ou centre de symétrie :



6) en RMN :

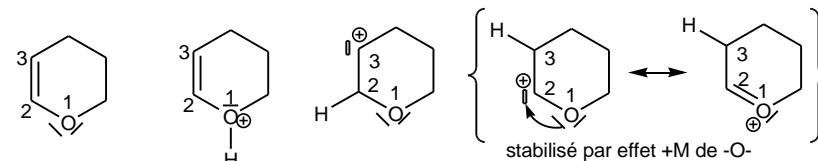
- les 6 H du groupe isopropyl qui forment un doublet d'intégration 6
- les 3 H du groupe méthyl : singulet d'intégration 3
- les 2 H éthylénique autour de 6 ppm qui forment chacun un doublet d'intensité 1

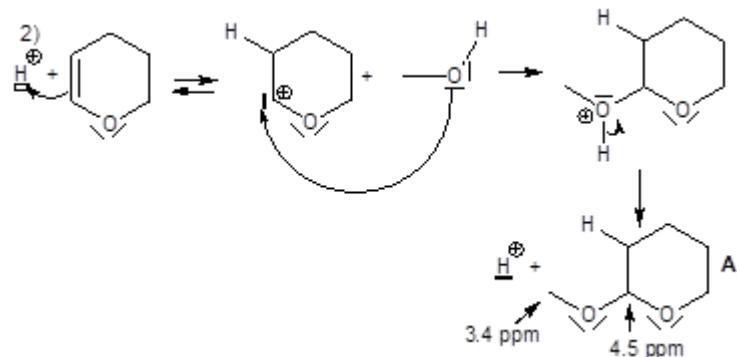
7) révisions O-2



Exercice 11

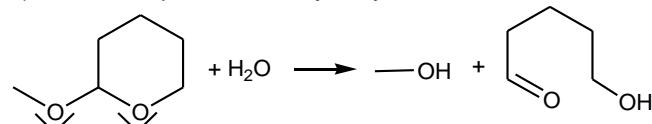
1) les 3 sites de protonations sont le O et les 2 C de la $\text{C}=\text{C}$, le plus stable est le n°3.





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 12 :

1) $\text{ni}=4$

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 |

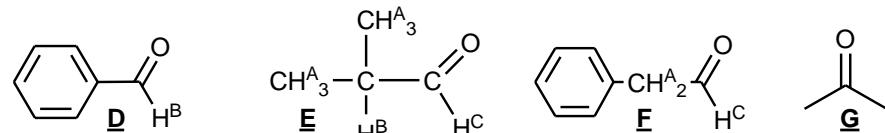
RMN de E

| | 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 | $6 \text{ H}^{\text{A}} + 1 \text{ H}^{\text{C}}$ | |
| H^{C} | 9.5 | 1 | d | 1 H^{B} | aldehyde |

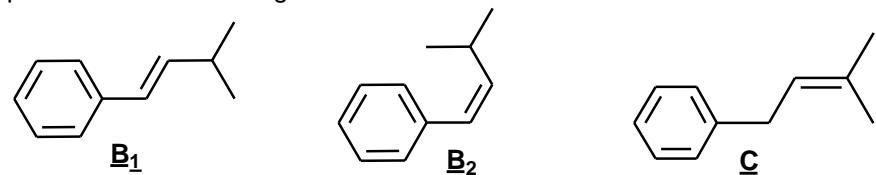
RMN de F

| | 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 |

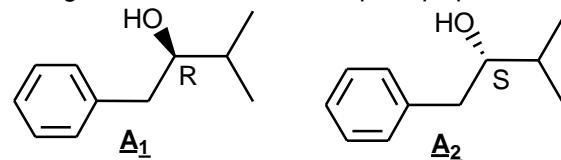
Spectre de G : c'est une cétone (pas de δ autour de 9 ppm) et tous ses H sont isochrones \Rightarrow propanone



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



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



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}