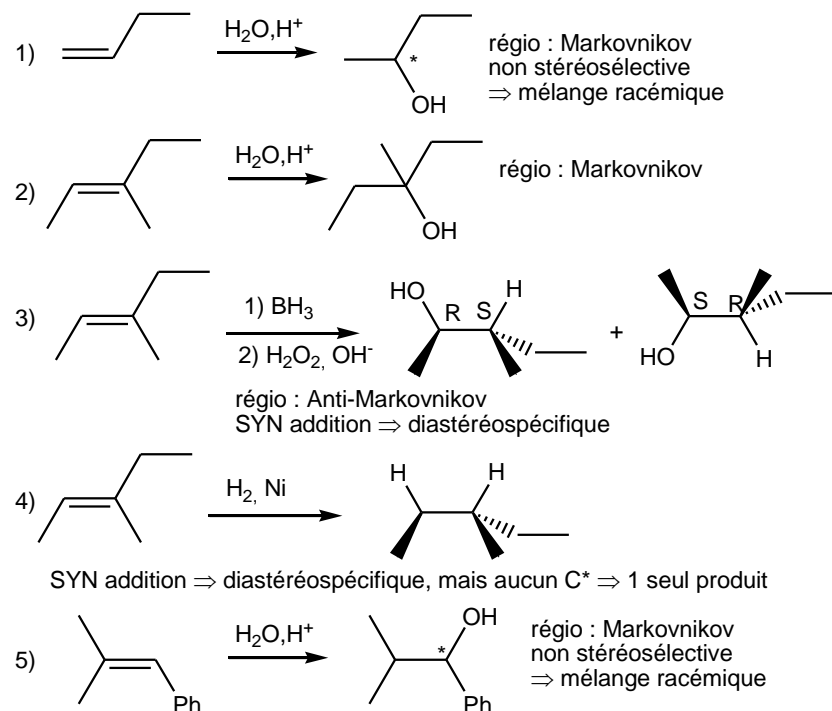
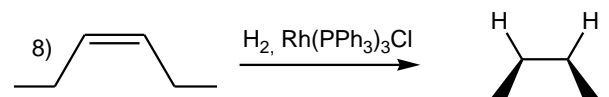
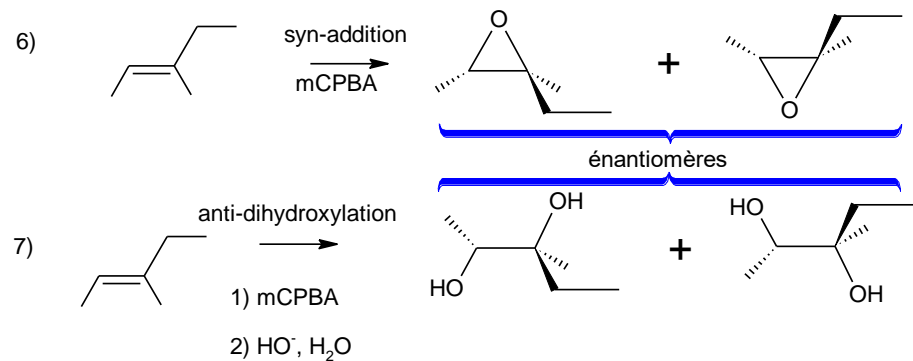


Exercice 1 :



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



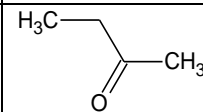
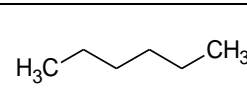
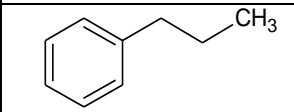
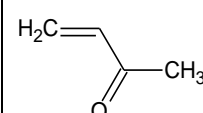
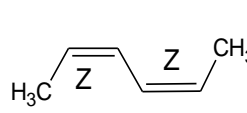
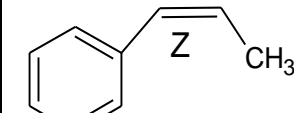
SYN addition => diastéréosélectif, mais aucun C* => 1 seul produit

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.

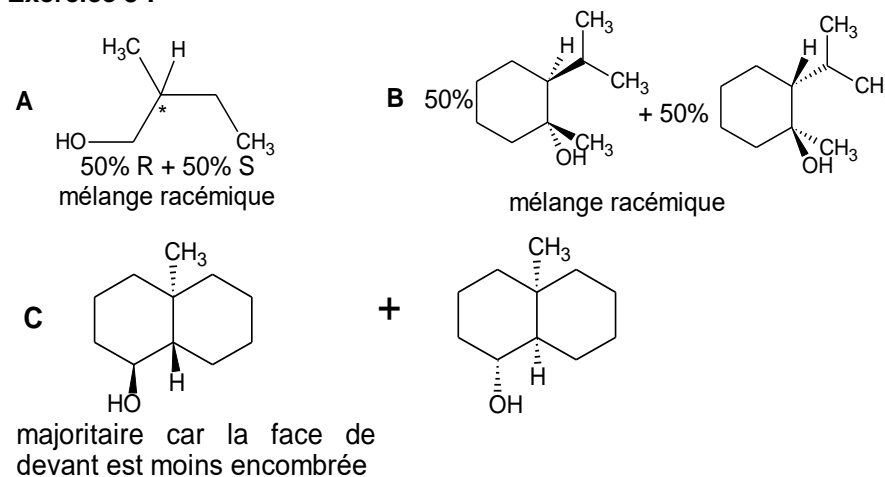
2)

COP	A	B	C
a)			
b)			

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

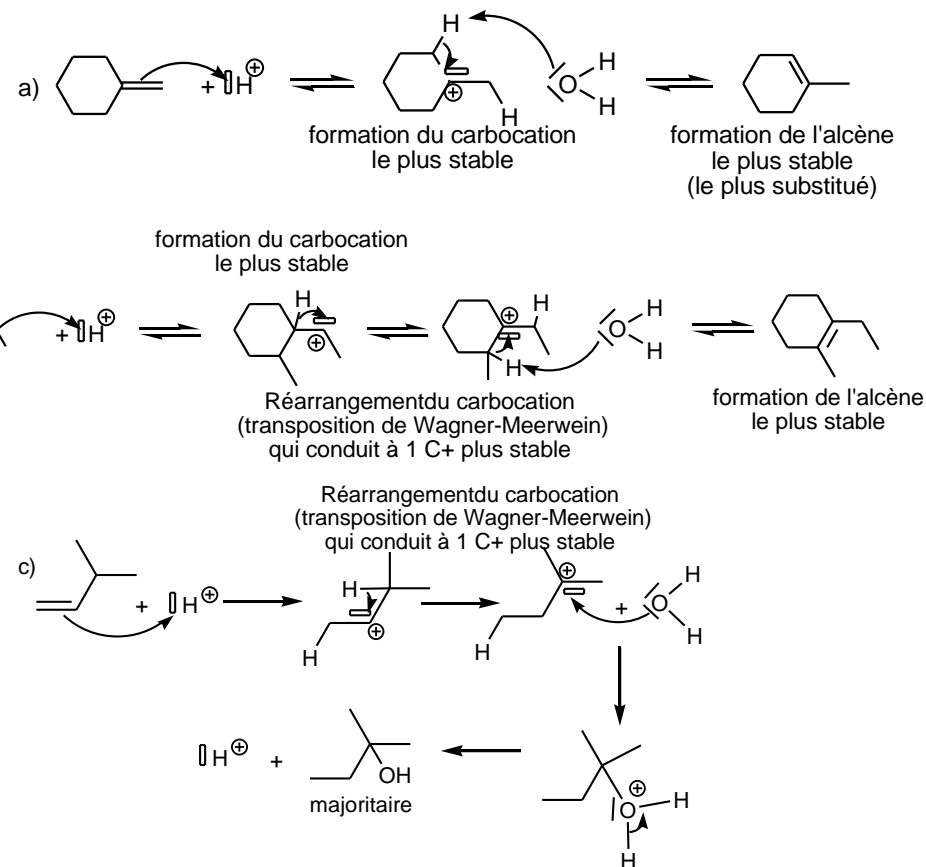
b) hydrogénation que d'1 fonction π d'alcyne (pour former une fonction alcène Z)

Exercice 3 :



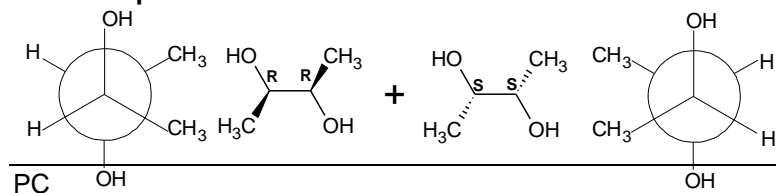
Pour aller plus loin : les 2 faces de la fonction alcène sont dites **prochirale** et plus précisément **diastéréotopiques** : selon la face attaquée, cela conduit à 2 diastéréoisomères différents. Comme l'un est privilégié elle est aussi **diastéréosélective**.

Exercice 4 :

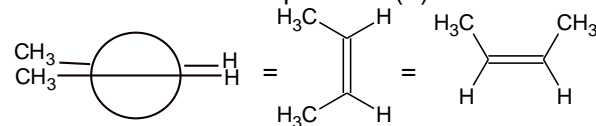


Exercice 5 :

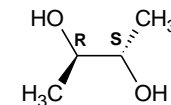
1. anti-dihydroxylation
2. Après avoir fait correctement le classement CIP :



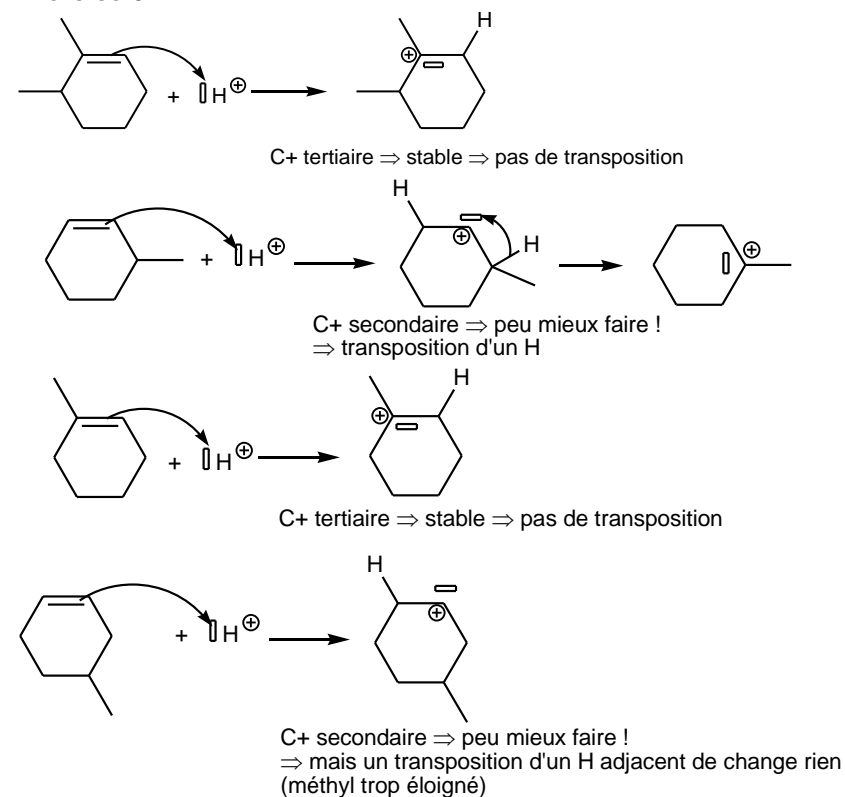
3. L'alcène de départ et le (Z) :

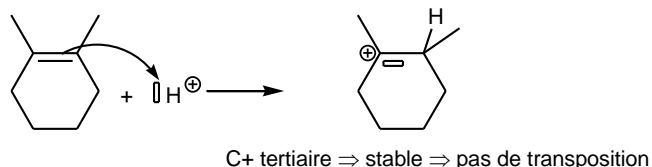


4. On obtiendrait 1 seul produit **le composé méso (R,S)butan-(2,3)-diol** car la réaction est **diastéréosélective**

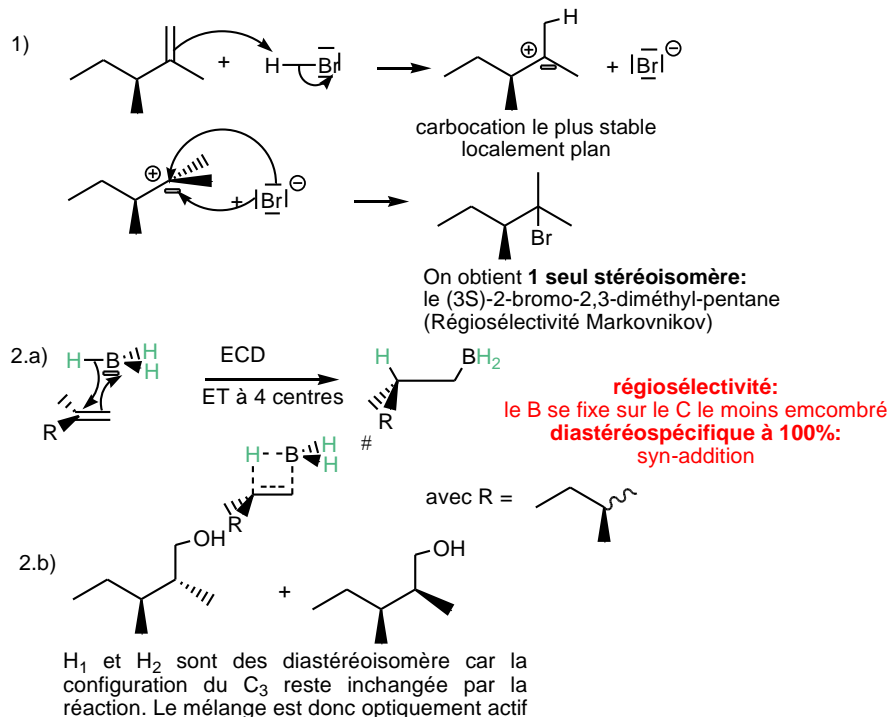


Exercice 6 :





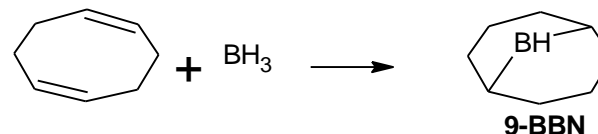
Exercice 7 :



Exercice 8 :

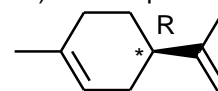
- 2a et 2b sont des **diastéréoisomères** car C₅ garde la même configuration.
2a correspond à un mélange a priori racémique car C₆ peut être R ou S, de même pour 2b.
Donc le mélange de produit est optiquement inactif.
- On a :
 - une **régiosélectivité** puisque chaque OH se place sur le C le moins encombré

- une **diastéréosélectivité** 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.



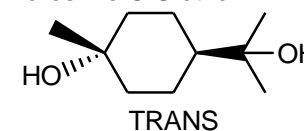
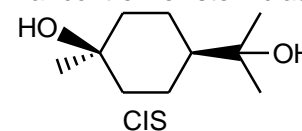
Exercice 9 :

1a) oui elle possède 1 C*

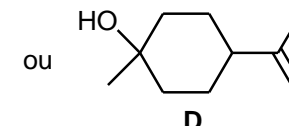
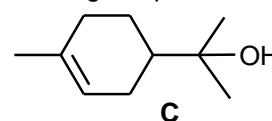


La régiosélectivité est dictée par la règle de Markovnikov.

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⁺ attaquera le site le plus négatif de la molécule, cad C24 d'après les données de charge. On obtiendra alors majoritairement **C**.

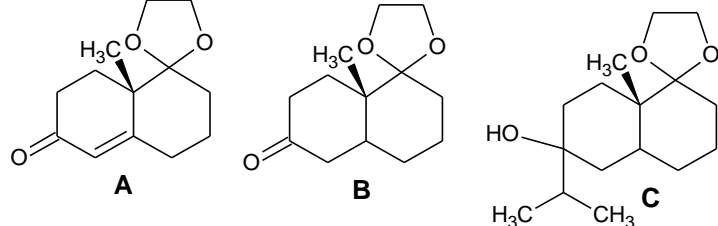
c- Sous contrôle orbitalaire, d'après le th. De Fukui la BV de H⁺ attaque la HO du limonène car il joue le rôle de nucléophile.

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 10 :

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

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

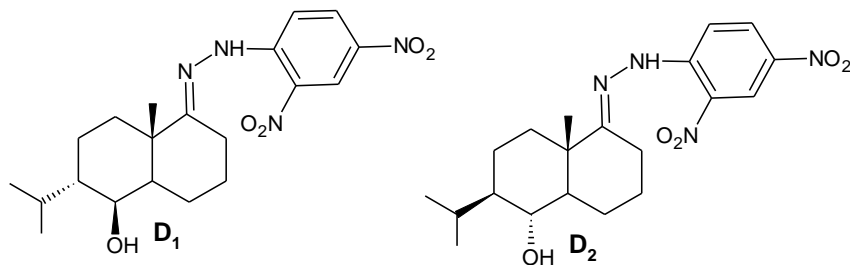


- 2) **Catalyse hétérogène** puisque le catalyseur est solide. On aurait pu faire une catalyse homogène à l'aide du catalyseur de Wilkinson.
- 3) méca : cf. chap O-2 : A_N d'un organomagnésien sur un carbonyle (1- A_N , 2- hydrolyse acide)

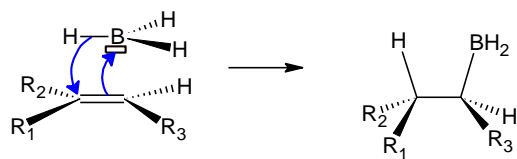
Solvant pour la synthèse magnésienne : diéthyléther

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.



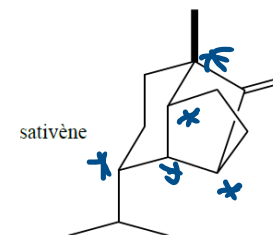
D_1 et D_2 sont des diastéréoisomères car 1 des 3 C^* n'est pas inversé. Le mélange est donc optiquement actif.



régiosélectivité : le B se fixe sur le C le moins encombré (**contrôle stérique**)

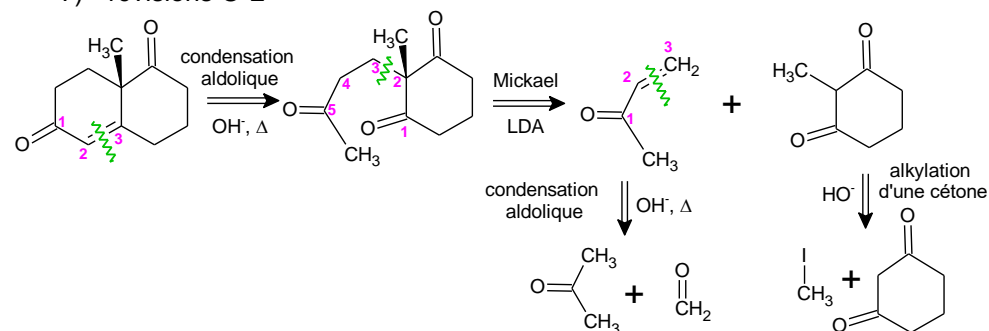
diastéréospécificité : le B et le H se fixent du même côté (**SYN-addition**)

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



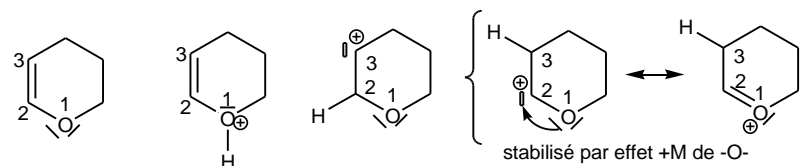
- 6) en RMN :
- les 6 H du groupe isopropyl qui forment un doublet d'intégration 6
 - les 3 H du groupe méthyl : singulet d'intégration 3
 - les 2 H éthylénique autour de 6 ppm qui forment chacun un doublet d'intensité 1

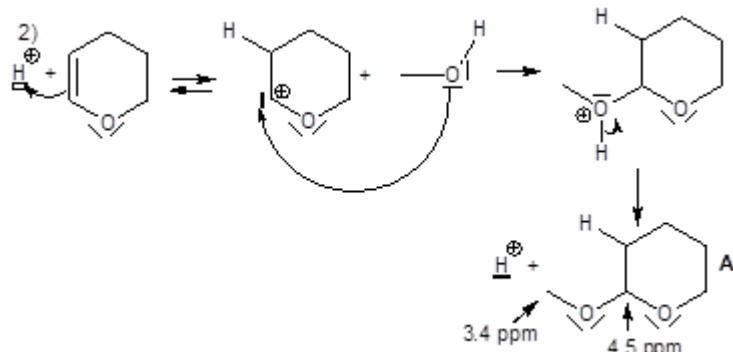
7) révisions O-2



Exercice 11

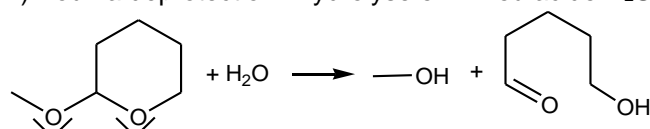
- 1) les 3 sites de protonations sont le O et les 2 C de la $C=C$, le plus stable est le n°3.





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 12 :

1) $n_i=4$

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

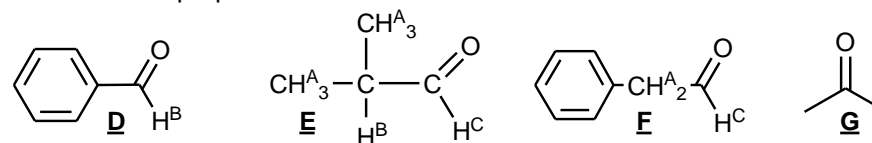
RMN de E

	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

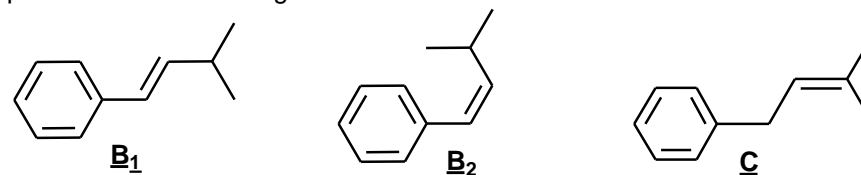
RMN de F

	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

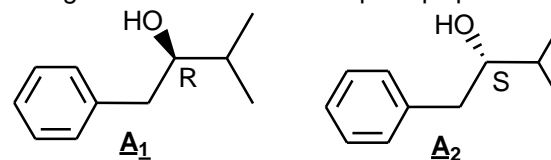
Spectre de G : c'est une cétone (pas de δ autour de 9 ppm) et tous ses H sont isochrones \Rightarrow propanone



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 stéréospécifique, 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}