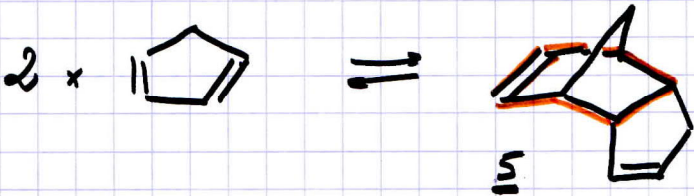
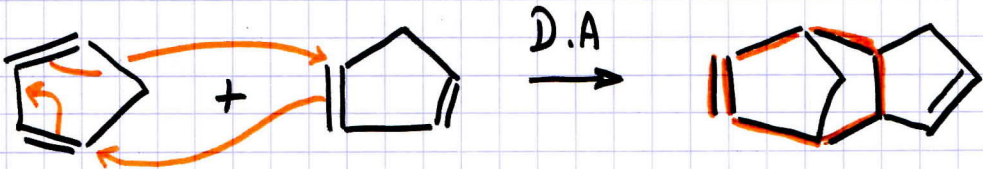


CORRECTION EXERCICES : méthode de OF

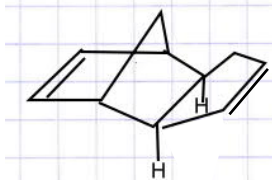
Exercice 1



E4 cycle à 6 centres formé par la réaction de Diels Alder

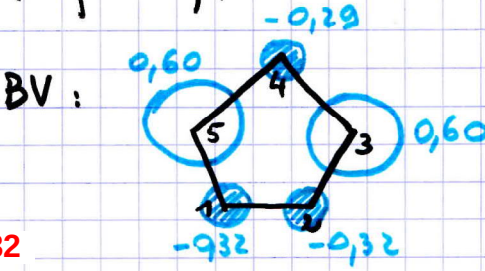
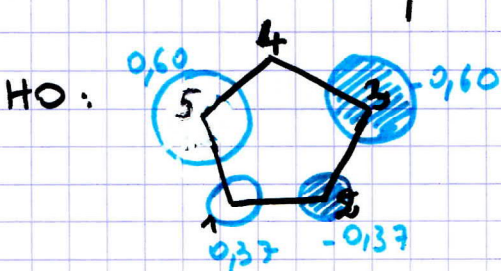


E5 Le diastéréoisomère de Σ aurait pu être obtenu :

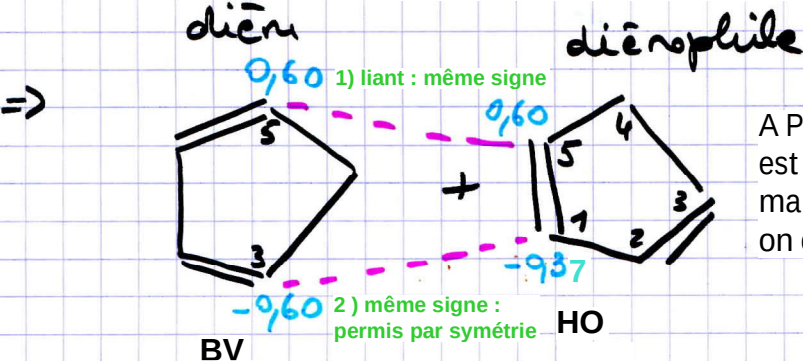


selon que le cycle attaque en endo ou en exo

E6 Schématisation par cercles (+ faule).



$0,37 > 0,32$
 $\Rightarrow$ choix BV diène / HO diénophile meilleur

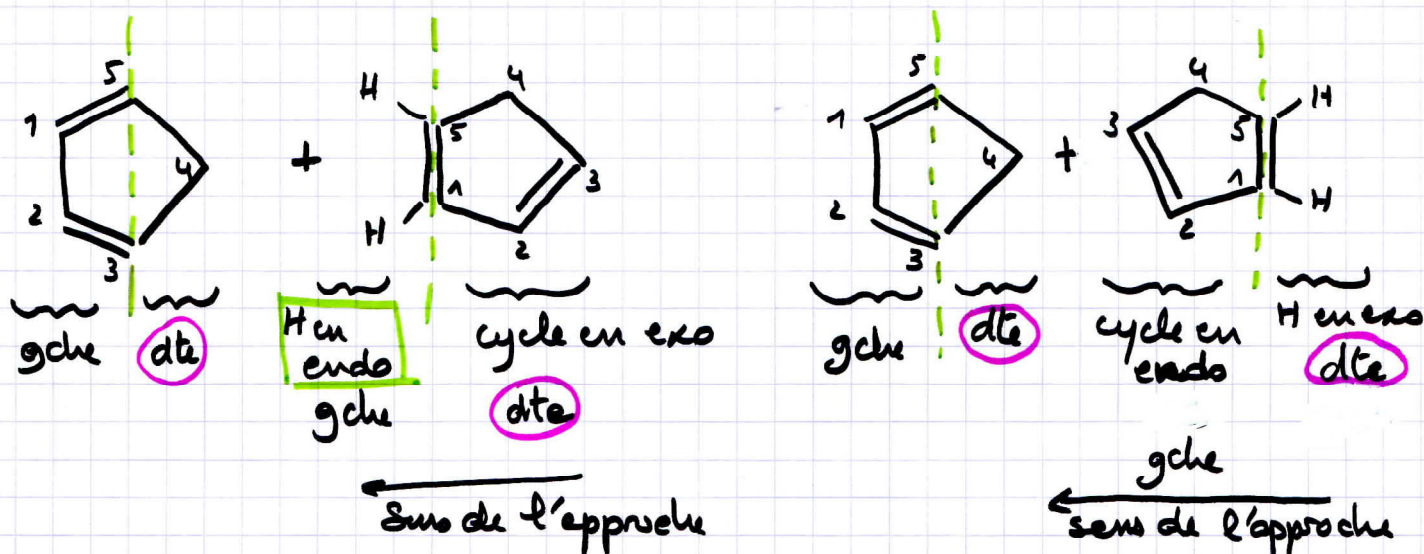


A PRIORI , le choix HO / BV aurait pu être est libre, par symétrie du système d'OM, mais, pour un meilleur recouvrement GLOBAL, on choisit la BV du diène et la HO du diénophile

Choix arbitraire 5...5
 et 3...1

Mais le choix 5...3
 et 3...2 est tout aussi valide

E7 Deux dispositions sont possibles pour l'approche supra supra :

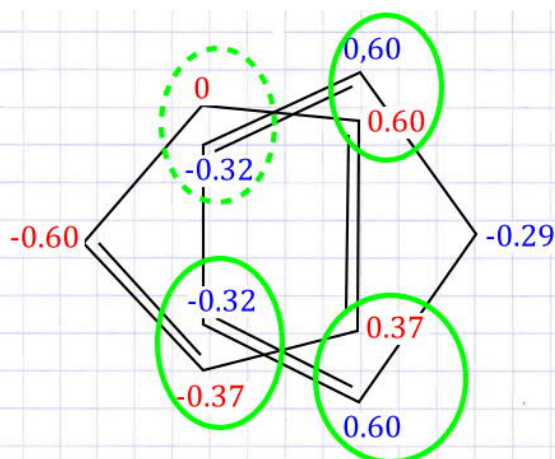


approche exo du cycle
qui NE conduit PAS au produit formé

approche ENDO du cycle
qui CONDUIT au produit formé

Justifions que l'approche ENDO du cycle soit plus favorable, par étude des OF :

BV du diène et HO du diénophile



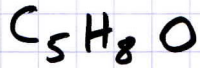
L'interaction majoritaire entre les plus gros coeff. définit l'interaction liante comme une interaction entre coeff. de même signe (vert)

A posteriori, ce choix est donc favorable car une seule interaction secondaire LIANTE existe, (vert -0,37 / -0,32).
Cet état de transition est donc stabilisé.

Cet état de transition permet donc d'expliquer le positionnement endo du cycle du diénophile, par la stabilisation qu'il engendre. Une position exo du cycle (et endo des H), ne créerait pas cette stabilisation.

Exercice 2

26



1°) Calcul du nombre d'insaturations :

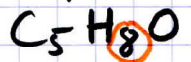
Un composé saturé à n C et x O doit avoir pour formule :



Rappel : Un composé saturé à n C, x O, y N, z X
a pour formule : $C_n H_{2n+2+y-3z} O_x N_y X_z$
↑
halogène

donc ici, $n=5 \Rightarrow$ saturé : $C_5 H_{12} O$ à comparer

$$\Rightarrow NI = \frac{12 - 8}{2} = \frac{4}{2} = 2$$



le composé a donc 2 insaturations (liaison multiple ou cycle).

Analyse IR : 1745 cm^{-1} intense $\Rightarrow C=O$,

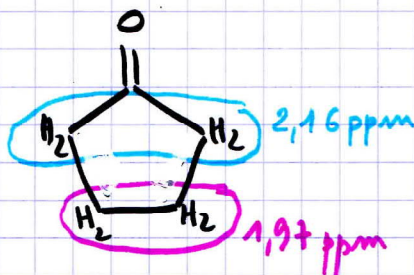
Analyse RMN 2 gres de protons équivalents d'intégration 4

$\Rightarrow$ 2 groupes de $2 \times CH_2 \Leftrightarrow$ symétrie de la molécule

$\Rightarrow$ pas de CH_3 terminal

$\Rightarrow$ CYCLE

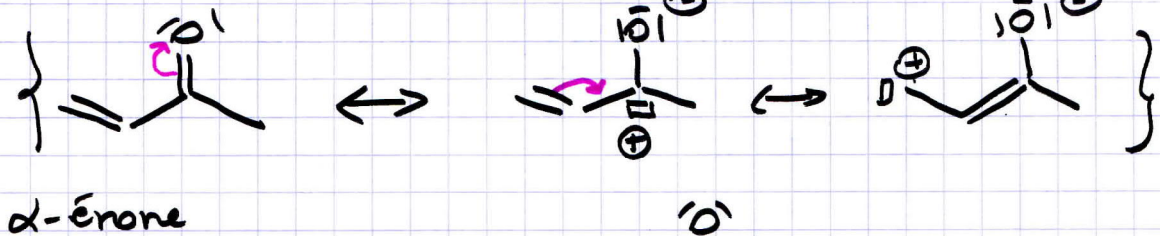
1 :



triplet : chacun a 2 voisins H_2

triplet aussi : chacun a 2 voisins H_2

[27]



donc



2 sites électrophiles

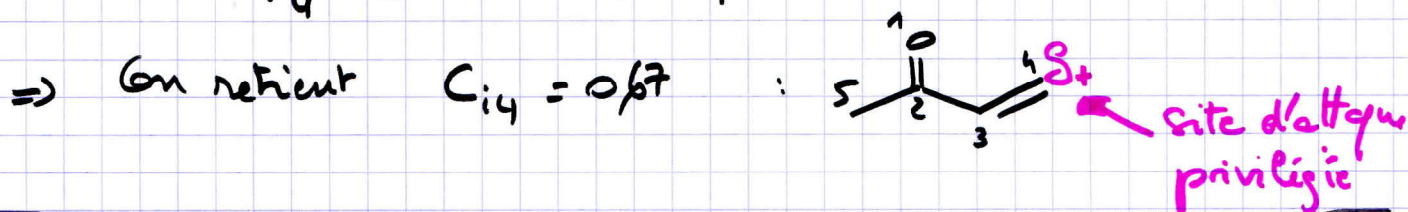
[28]

Énolate = Nucléophile ($\Rightarrow$) intervient par sa HO

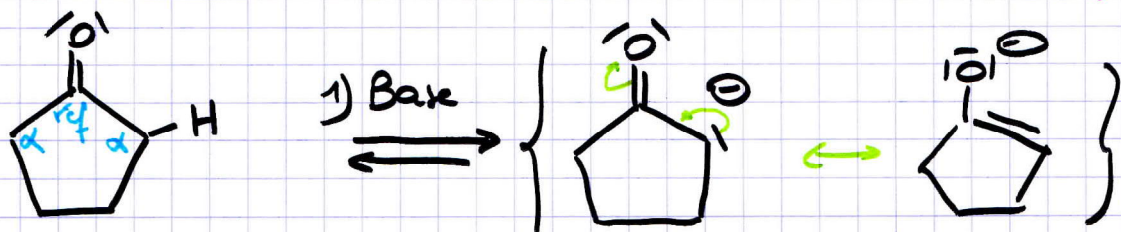
$\Rightarrow$ la but-3-én-2-one est l'électrophile et intervient par sa BV

$\Rightarrow$ Recherche du plus gros coefficient dans la BV :

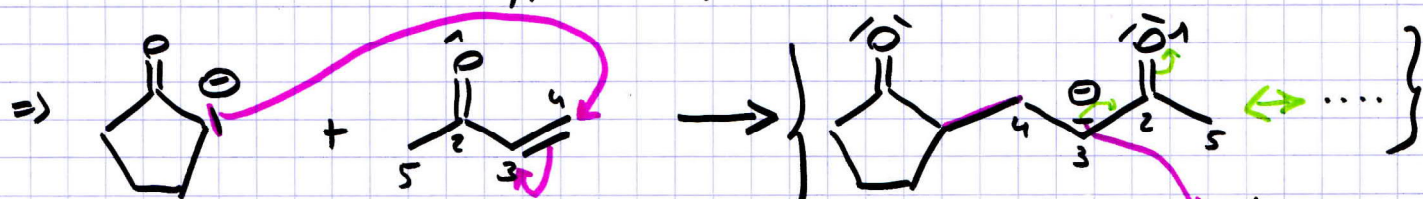
BV = ϕ_4 (car $\alpha - 0,413\beta > \alpha + 1,00\beta$)



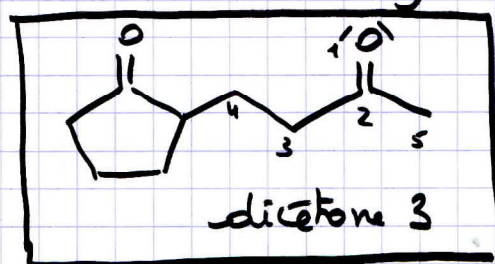
[29]



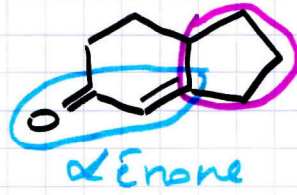
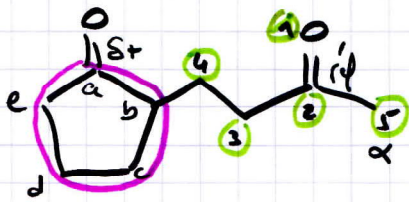
Le Cours nous apprend qu'un énolate est actif par son CI



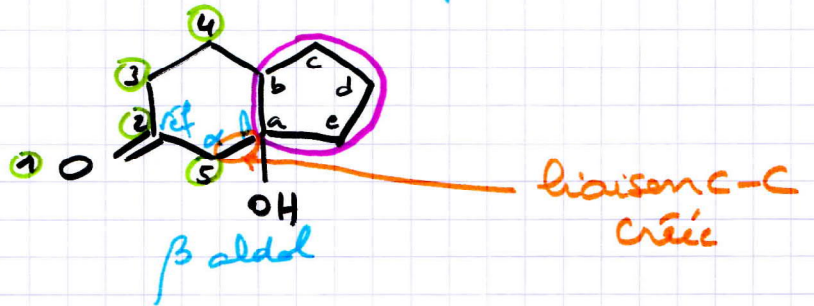
Rappel : rabattre le doublet sur le C voisin pour + de facilité dans le cadre d'une addition de Michael ($\Rightarrow$ sur une α énone).



[30] Analyse évolution de 3 en 5 (via 4).

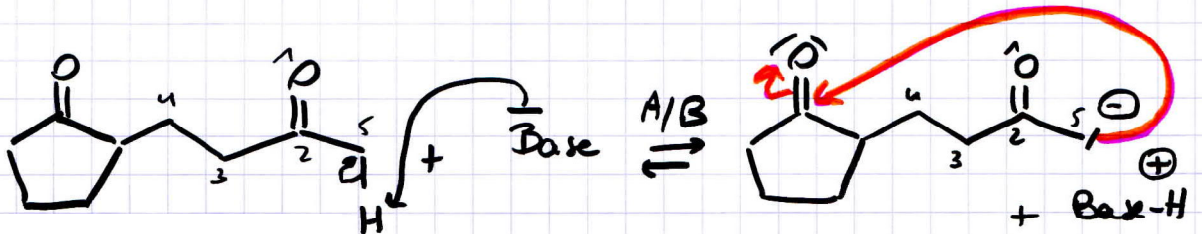


↓ provient de (dehydration)



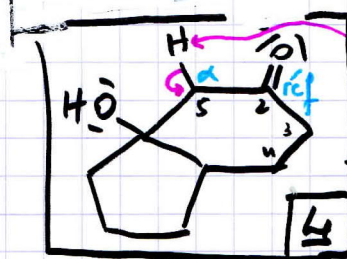
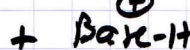
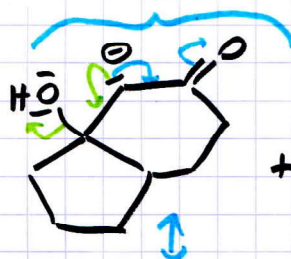
Pour vérifier la liaison entre C_5 et C_a , on remarque que C_5 est en α de $\overset{+}{C}=\overset{-}{O}$ (porte un H acide $\xrightarrow{\text{Base}} C_5I^\ominus$), et C_a est électrophile dans le groupe $C=O$.

Mécanisme :



[31] Mécanisme d'élimination E1cb

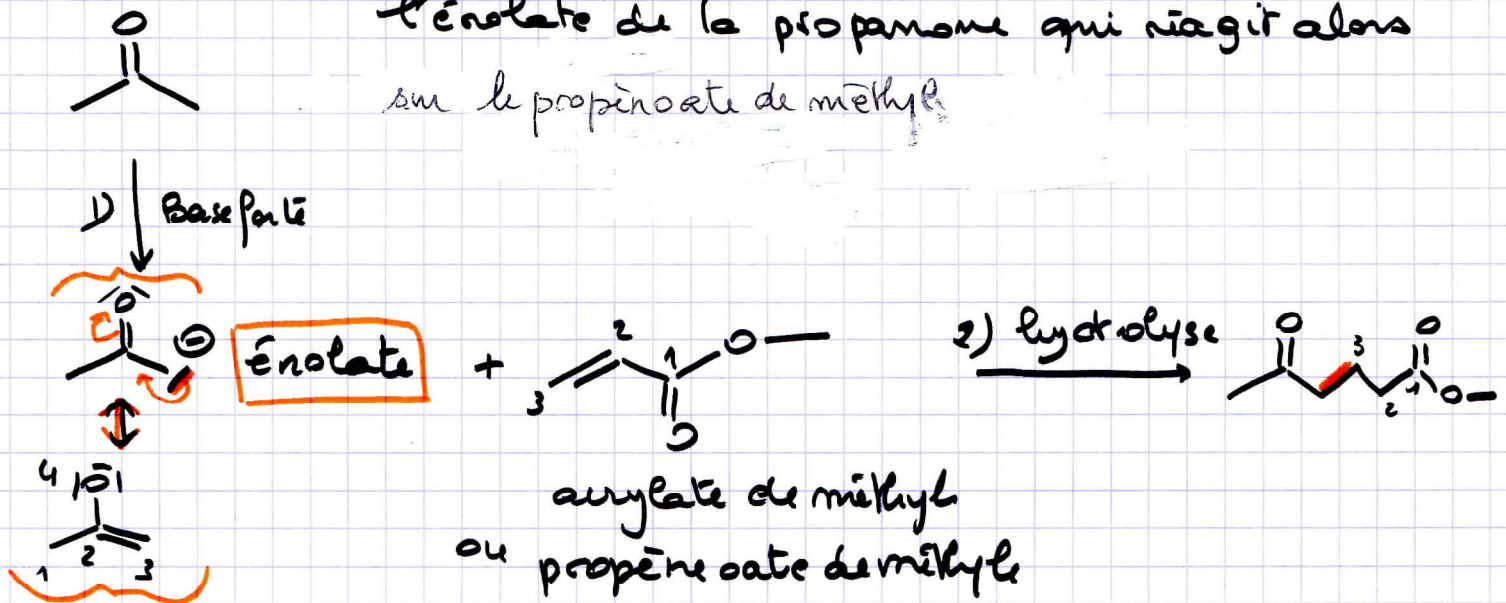
élimination



"conjugated base" stabilisée par résonance

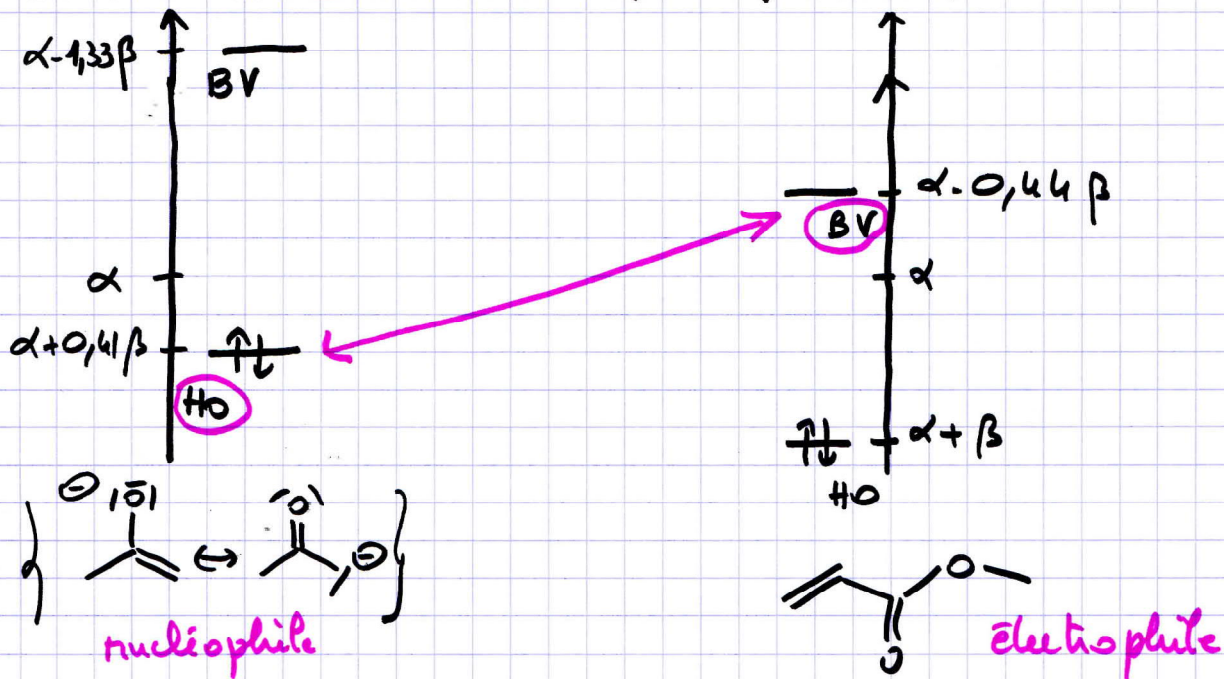
Exercice 3

Interprétation du texte : la base forte crée l'énolate de la propanone qui réagit alors sur le propénoate de méthyle

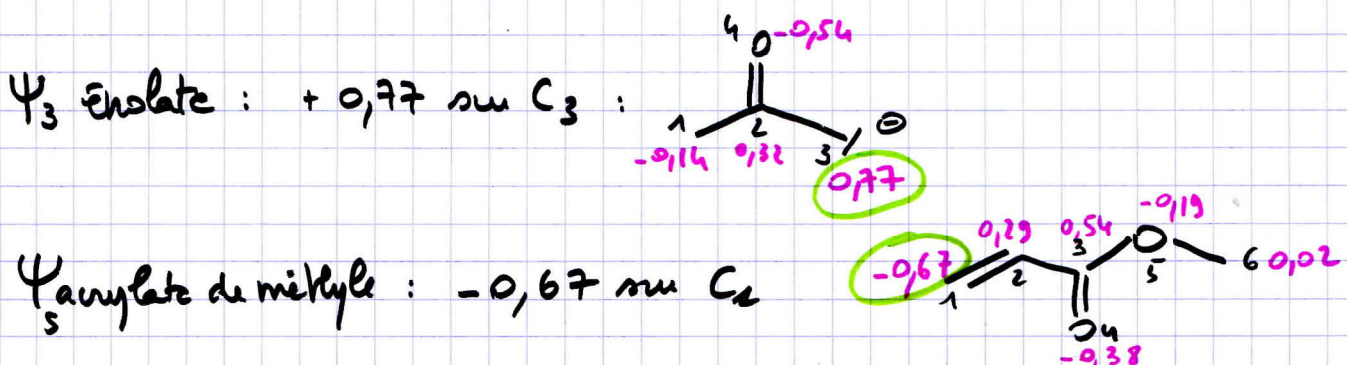


Document 13 ion énolate écrit sous la 2^e forme mésonière a priori nucléophile

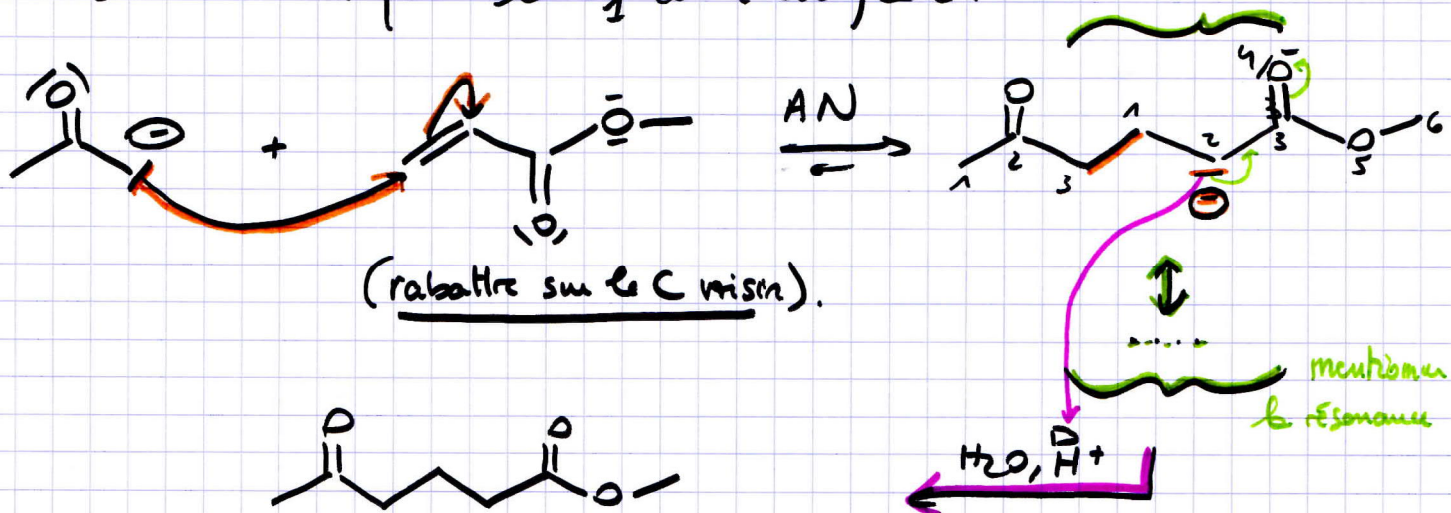
Recherche H_o et B_V les plus proches pour ces 2 réactifs



Recherche de plus gros coefficients de la H_o et de la B_V $\Rightarrow$ régiosélectivité.



de meilleur recouvrement impose la régiosélectivité : le C₃ de l'énolate attaque le C₁ de l'acrylate :

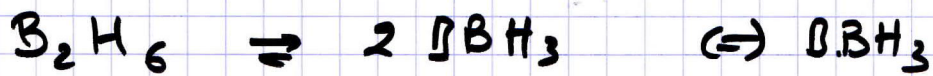


produit indiqué

(Réaction de Michael).

Exercice 4

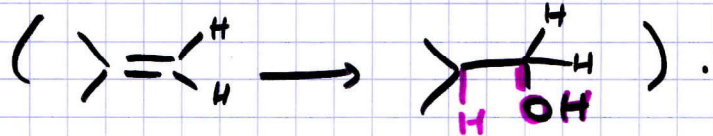
3.9) Dans le cours DBH_3 , outil d'hydroboration NEUTRE
ici, on présente un dimère de BH_3 , B_2H_6 .



encart de rappel de cours

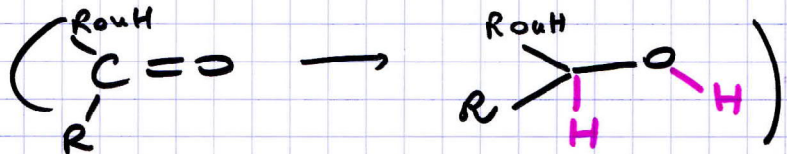
⚠️ bien distinguer DBH_3 (ou B_2H_6), neutres
addition $\rightarrow$ hydroboration (addition d'eau).

BH_3 agit sur alcène

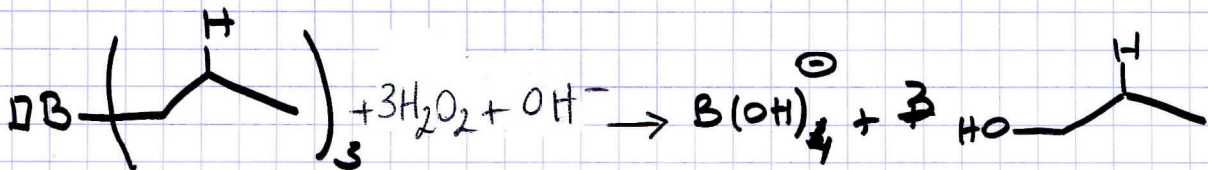
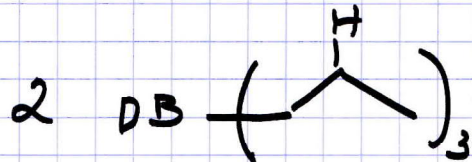
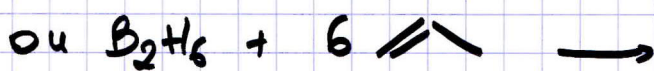
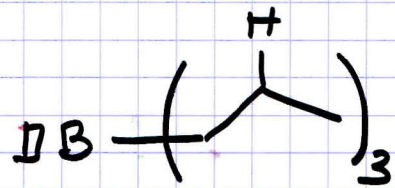
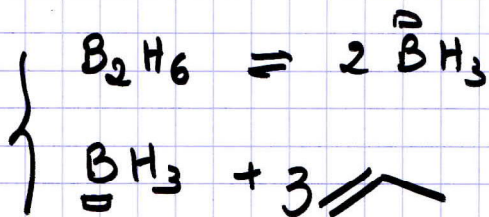


et BH_4^- (ou NaBH_4) chargée négativement (ou sel)
 $\rightarrow$ réduction des aldéhydes et cétones
(à l'exclusion des esters).

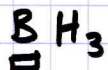
BH_4^- agit sur aldéhyde
cétone



réduction



3.10 Contrôle orbitalaire ?

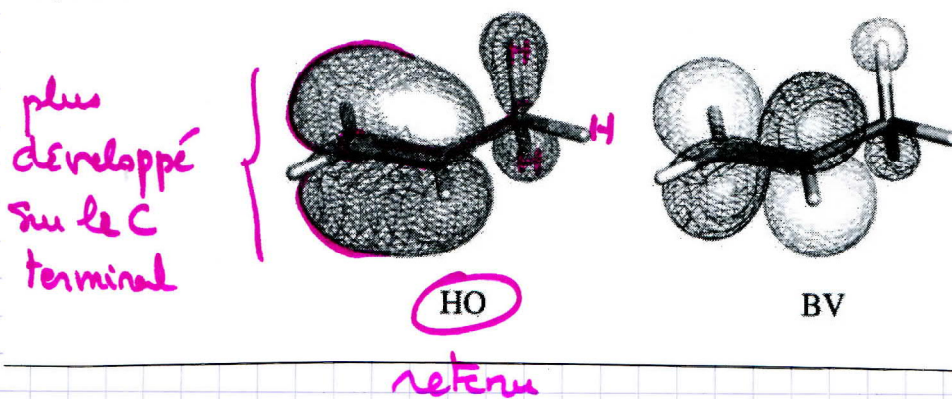


lacune $\Rightarrow$ agit par sa BV

$\Rightarrow$ le Bore devrait se fixer sur le + gros coefficient de l'alcène qui interagit par sa HO.

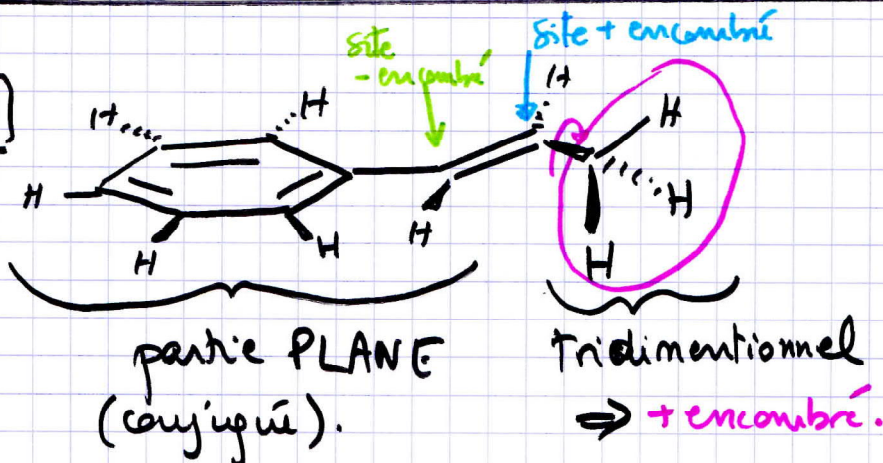
$\Rightarrow$ Étude de la HO de l'alcène :

Propène :



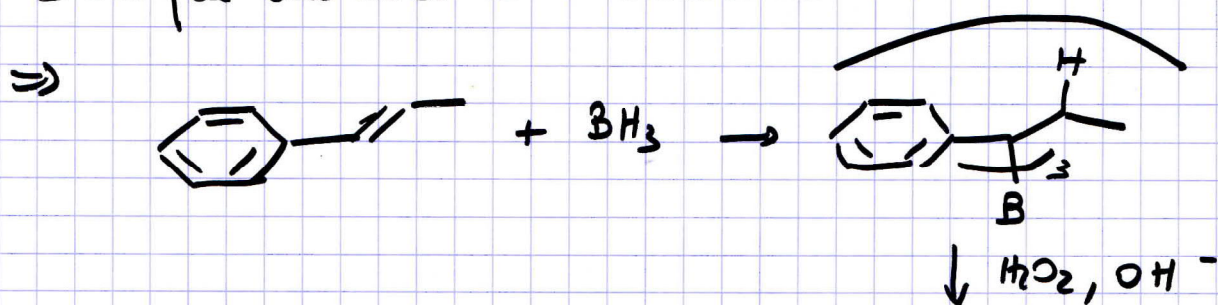
D'après le document, sur cet exemple précis, le résultat est compatible avec un contrôle orbitalaire.

3.11

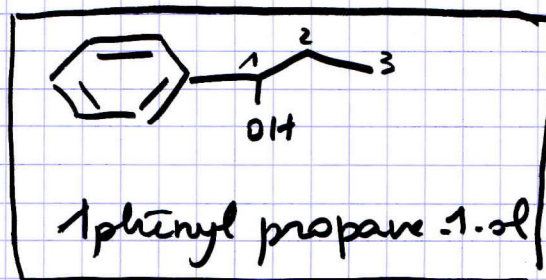


A priori, le site le - encombré de l'alcène est donc celui qui est PROCHE du benzène.

3-12 D'après la Q précédente, le contrôle stérique
 $\Rightarrow$ B attaque du côté le - encombré



Compatible
 avec le contrôle
 STÉRIQUE

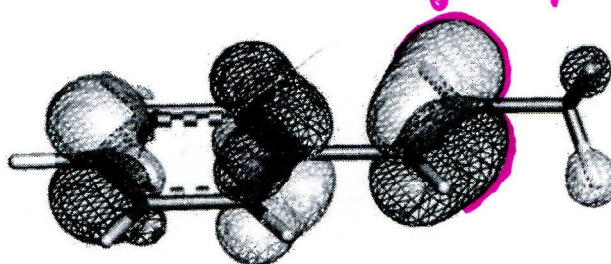


Etude du document 6, en contrôle orbitalaire :

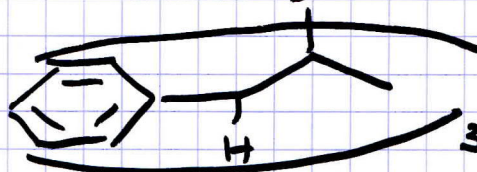
1-phénylpropène :

HO :

plus développé sur le C
 proche de CH₃



$\downarrow$ Contrôle orbitalaire



$\downarrow \text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-$

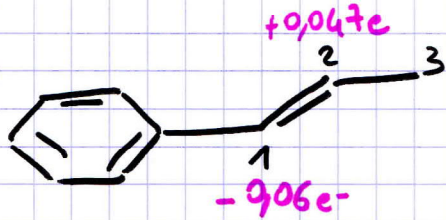


1-phenyl propan-2-ol

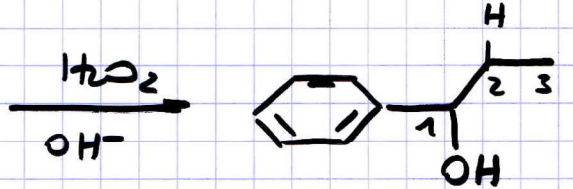
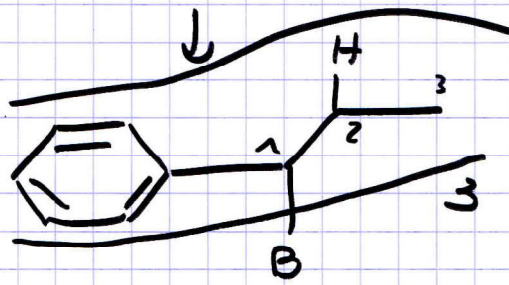
$\neq$ produit obtenu

Incompatible avec le contrôle orbitalaire.

3.13



Sous contrôle de charge BH_3 attaquerait avec son atome de Bore sur le C_1 , charge $\ominus$.

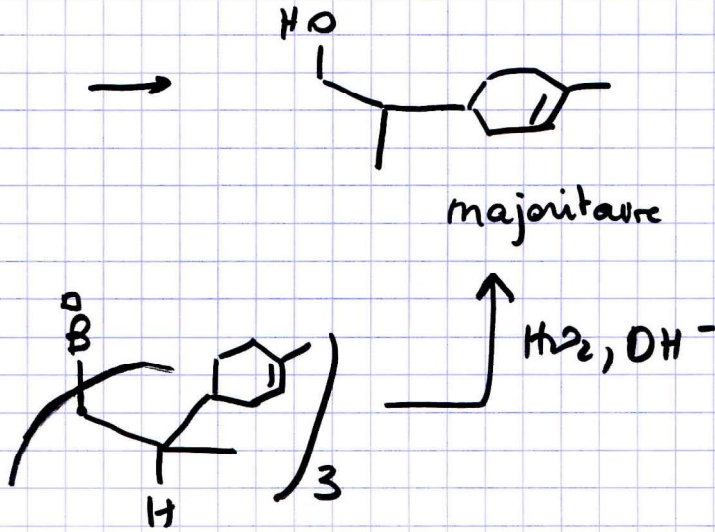
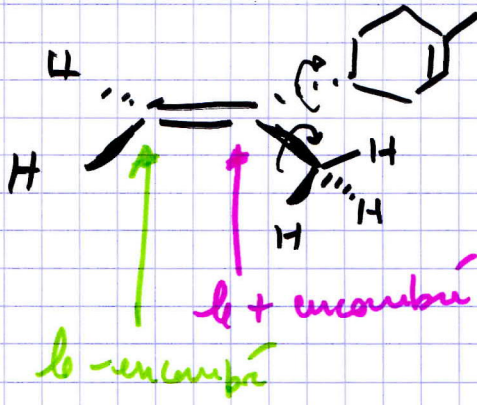


1-phenyl propan-1-ol

compatible avec le contrôle de charge

3.14

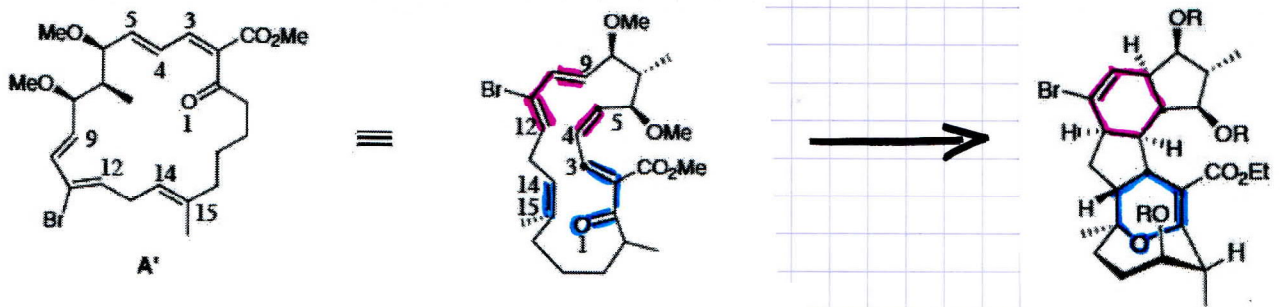
Pawson a choisi un réactif ENCOMBRÉ : il a exploré le contrôle cinétique STÉRIQUE de la réaction pour obtenir le composé souhaité



Conclusion : Δ un exemple ne suffit pas pour prouver qu'une réaction est systématiquement sous contrôle ^{stérique} orbitalaire de charge. Sur des exemples précis, plusieurs contrôles peuvent être compétitifs.

Exercice 5

[57] On a observé une double réaction de Diels Alder



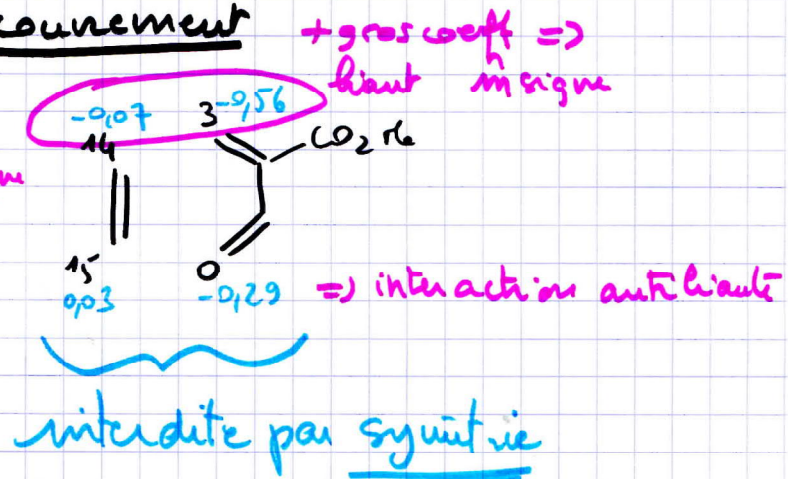
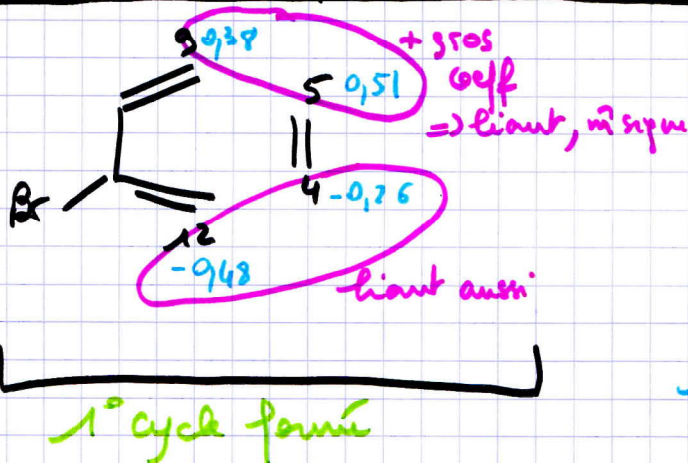
qui modélise A

avec formation de 2 cycles à 6 centres
et
(et 3 autres cycles, formés par cascade).

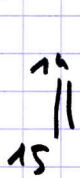
[58] Sous contrôle orbitalaire la réaction que se fait le plus rapidement est celle qui présente le ΔE_{min} entre les HOs et BV en interaction, puis celle qui présente le meilleur recouvrement entre les atomes de + gros coefficients.

D'après le document, la zone $O_1 = C_3 = C_4 = C_5$ de la molécule interagit par sa BV, alors que les zones $C_{14} = C_{15}$ et $C_{12} = C_9 - C = C_9$ interagissent par leur HO, sans qu'aucun

Energie ne nous soient fournies - On raisonne donc avec une vitesse accrue par meilleur recouvrement



Une fois que le 1^{er} cycle est formé ; le système



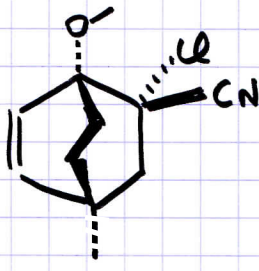
est MODIFIÉ car le carbone 4
ne porte PLUS de double liaison

⇒ le calcul des coefficients est différent
et rend certainement la réaction
de Diels Alder sur le second cycle
permise par symétrie.

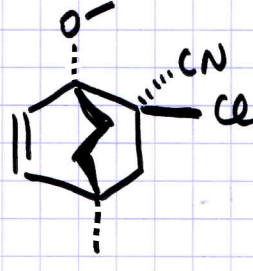
Exercice 6.

pont vers l'avant
et 2 positions
pour Cl et CN

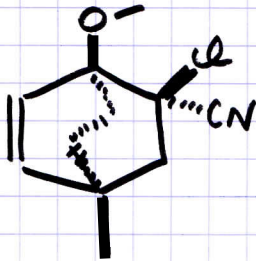
1



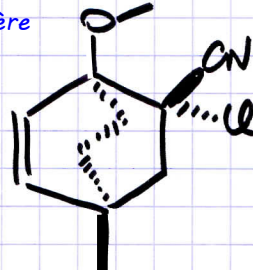
ou



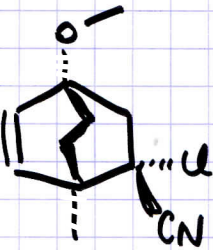
Synthèse



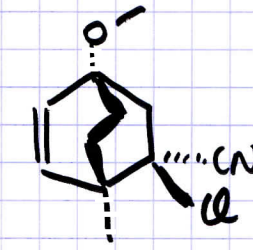
pont vers l'arrière
et 2 positions
pour Cl et CN



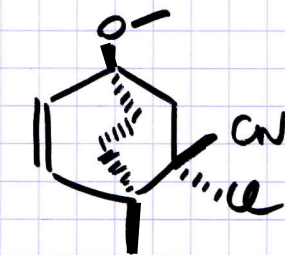
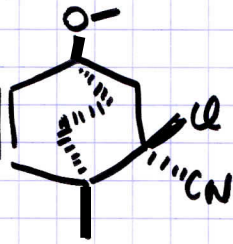
4 stéréoisomères de C



ou

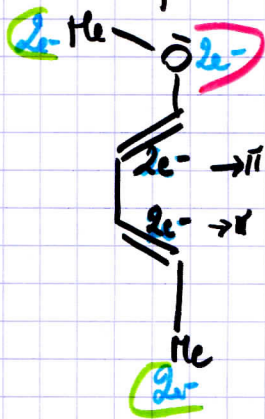


Synthèse



4 stéréoisomères
de C'.

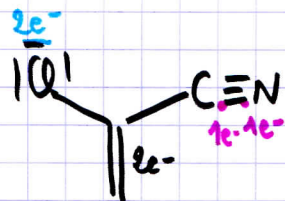
2) 1°) calcul du nombre d'électrons π des molécules, grâce
aux précisions données dans le document.



"chaque Me apporte 2e- π "

"O apporte 2e- au système"

On rajoute les 2 x 2e- de chaque liaison π } $\Rightarrow 10e^-$
pour A''



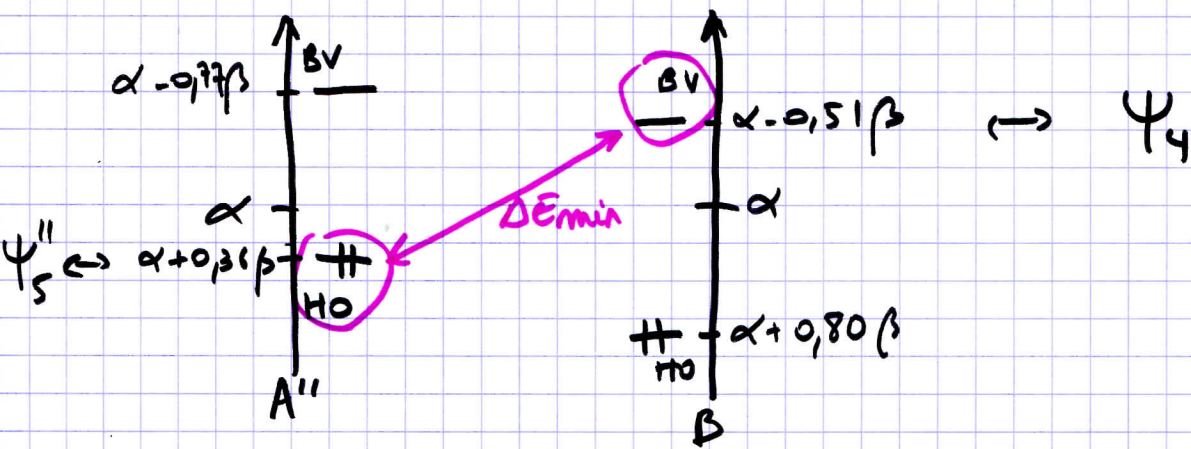
$\Rightarrow 2 + 2 + 1 + 1 = 6e^- \pi$
pour B

2°) Détermination des HO et BV de chaque réactif:

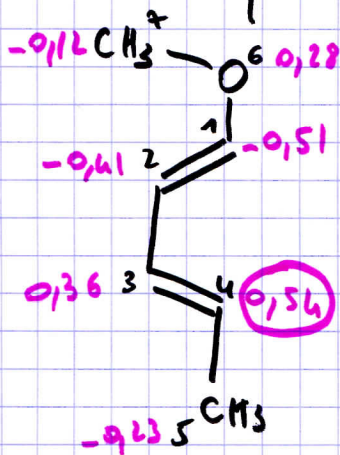
$$10e^- \text{ dans } A'' \Rightarrow \begin{aligned} \psi_5'' &= \text{HO} : \alpha + 0,36\beta \\ \psi_6'' &= \text{BV} : \alpha - 0,77\beta \end{aligned}$$

$$6e^- \text{ dans } B \Rightarrow \begin{aligned} \psi_3 &= \text{HO} : \alpha + 0,80\beta \\ \psi_4 &= \text{BV} : \alpha - 0,51\beta \end{aligned}$$

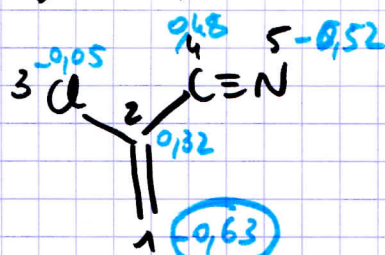
3°) Détermination des HO et BV les plus proches ($\Delta E_{\min}$)



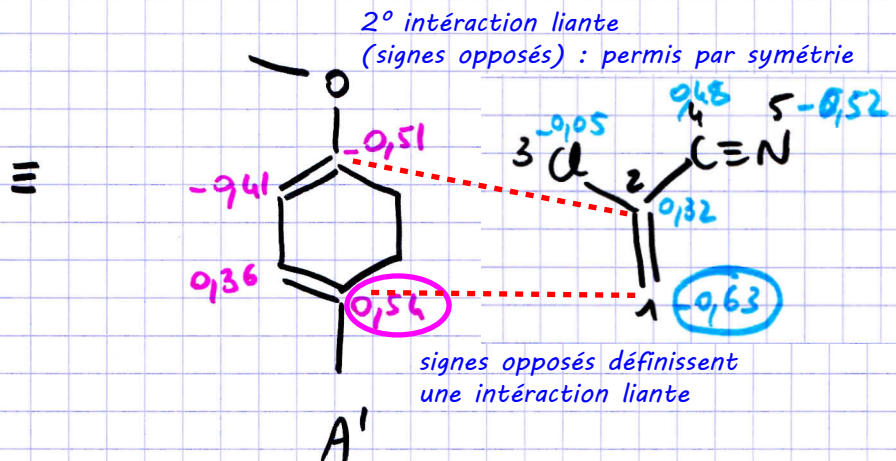
4°) Détermination des + gros coefficients dans le HO et la BV actifs pour en déduire la régiosélectivité:



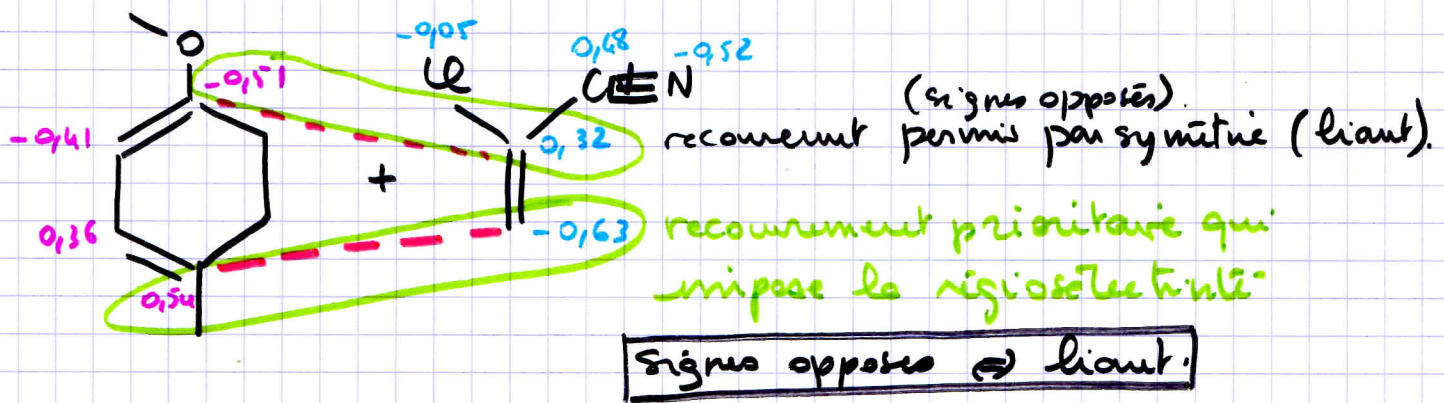
$$\psi_5''(A'') = \text{HO}$$



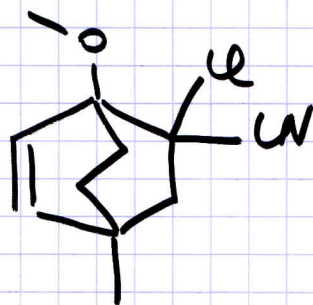
$$\psi_4(B) = \text{BV}$$



5°) Application de la régiosélectivité :



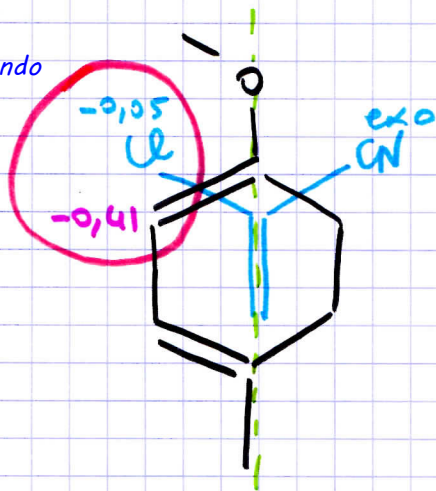
=> produit :



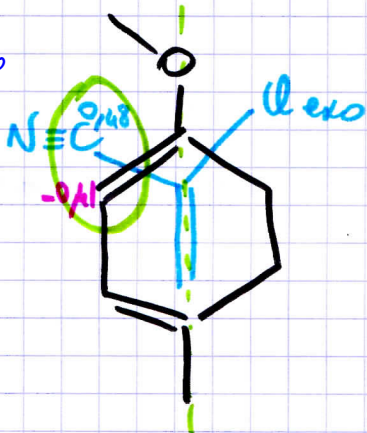
= majoritaire.

6°) Etude stéréochimique : qui de Cl ou CN attaque préférentiellement en endo?

Cl en endo

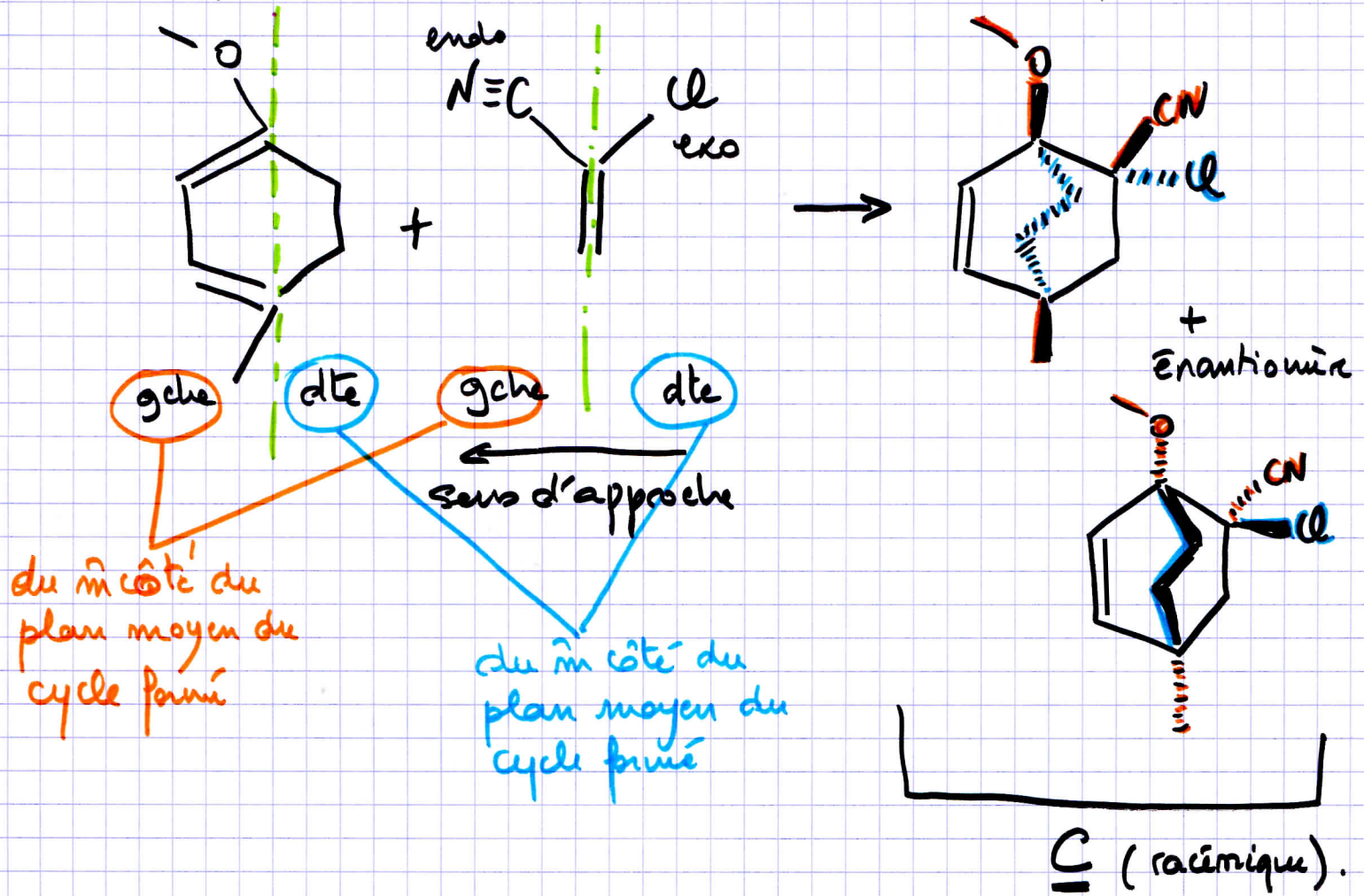


CN en endo



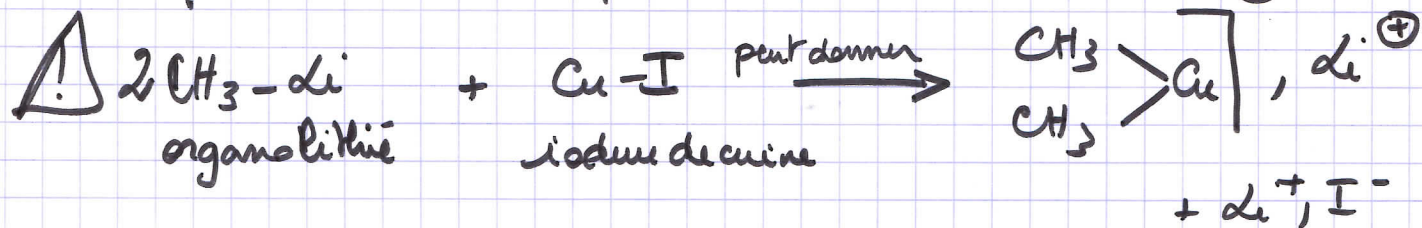
On retient donc que C≡N se place prioritairement en ENDO

7°) Application de la stéréosélectivité.

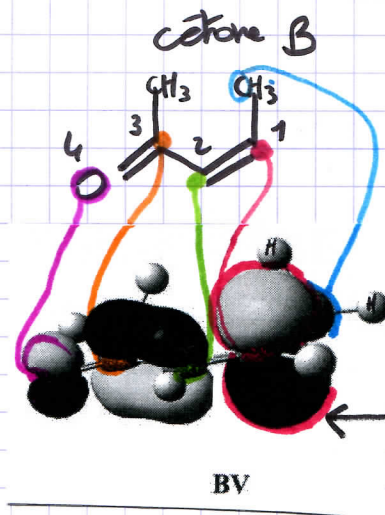
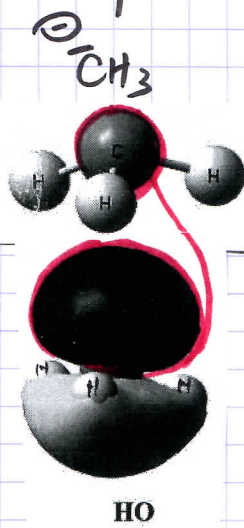
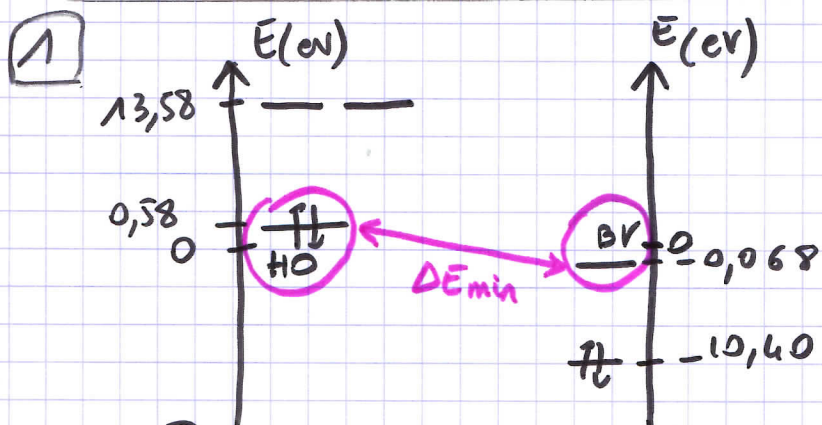


Exercice 7

Analyse des conditions expérimentales



le réactif qui agit sur $\underline{\text{S}}$ est donc soit un organocuprate lithié, soit un organolithié, équivalents au nucléophile $\underline{\text{CH}_3}^\ominus$ pour lequel le texte fournit des données.

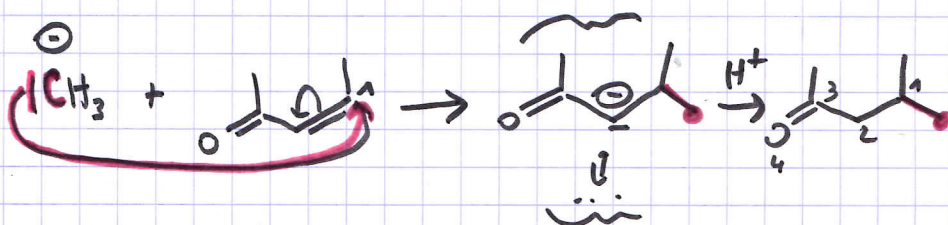


ETUDE si contrôle ORBITALAIRE

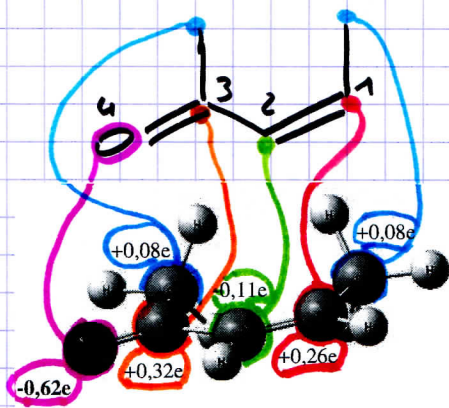
Volume développé majoritairement sur C_1

Volume développé majoritairement sur C_1 , à l'opposé des 3 H.

$\Rightarrow$ recouvrement maximal entre $\text{CH}_3^\ominus$ et C_1 si contrôle orbitalaire

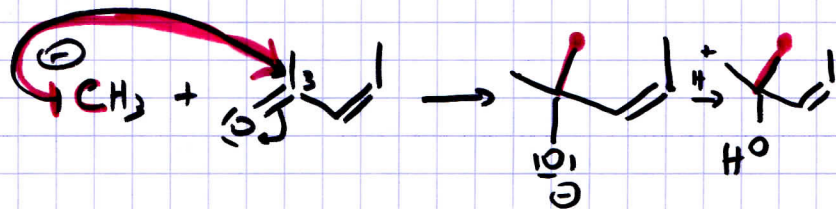


ETUDE SI CONTRÔLE de CHARGE

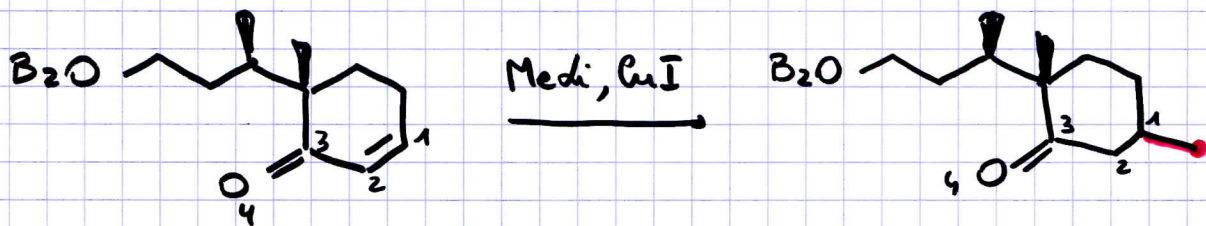


Charges partielles sur chaque C et O

$\ominus$ ICH_3 agirait sur l'atome portant la + grosse charge + soit le C_3



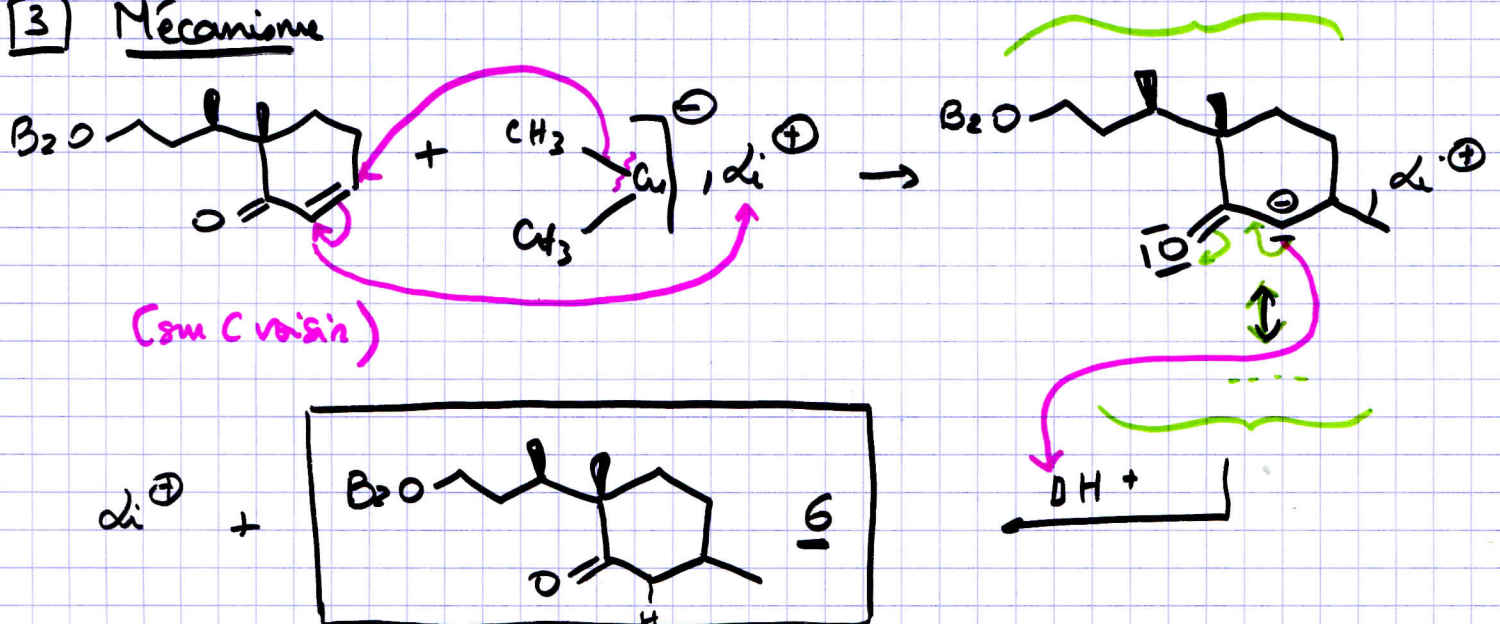
Compte tenu du produit obtenu :



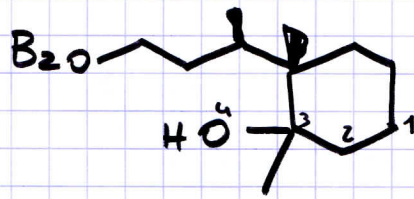
on en déduit que ICH_3 a réagi sous contrôle ORBITAL

[2] ICH_3 est donc fourni par $\left[\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \text{Cu} \right]^\ominus, \text{Li}^\oplus$, organocuprate lié.

[3] Mécanisme

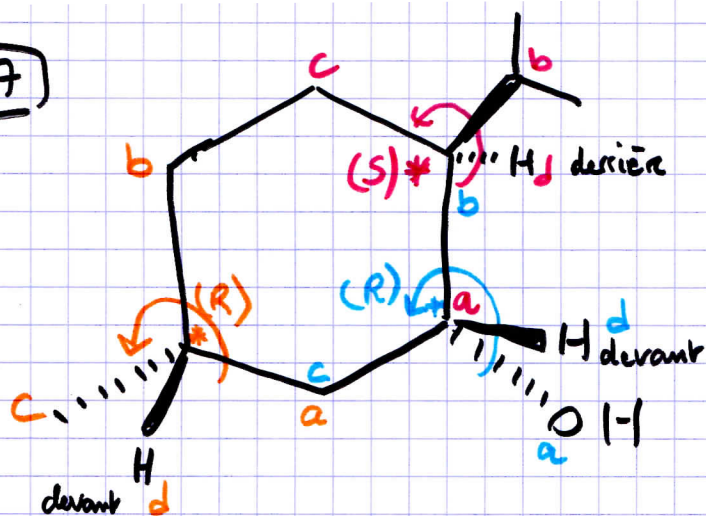


14) Un organolithié Me-di réagit sous contrôle de charge : on aurait obtenu :

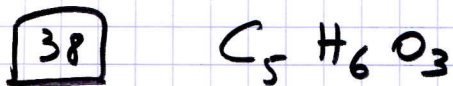
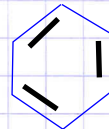


Exercice 8

37



Atome de plus grand Z prioritaire :
 1 Soufre prioritaire devant 3 Oxygène
 oeil ----C*----(d)



Insaturations: molécule saturée $\hat{=}$ 5 C et 3 O:

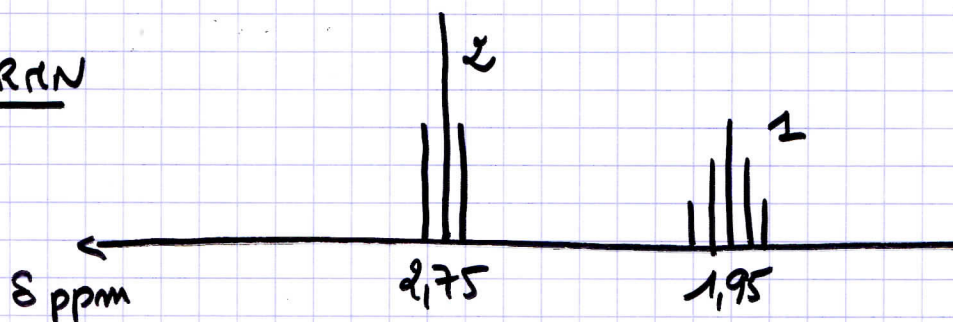


molécule $C_5H_6O_3 \Rightarrow \boxed{NI} = \frac{12 - 6}{2} = \boxed{3 \text{ insaturations}}$

Analyse IR: $\phi > 3000 \text{ cm}^{-1}$: pas de H sur $C=C$
pas de $-OH$.

2 bandes 1750 cm^{-1} et 1800 cm^{-1} : 2 gros $C=O$ $\neq$.
2 insaturations.

Analyse RMN



$2 + 1 = 3 \Rightarrow$ la molécule est symétrique - les intégrations correspondent au double d'hydrogène.

$\Rightarrow$ 2 H équivalents $\hat{=}$ 1,95

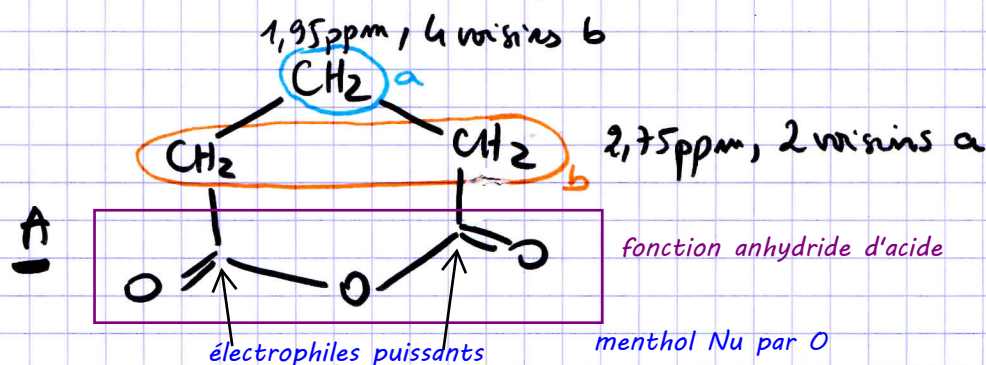
$\Rightarrow$ 4 H équivalents $\hat{=}$ 2,75 = $2 \times 2 \text{ H / symétrie}$

2 H équivalents en quintuplet peuvent être: $\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2$ ①
2x

ou $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ ②
1x

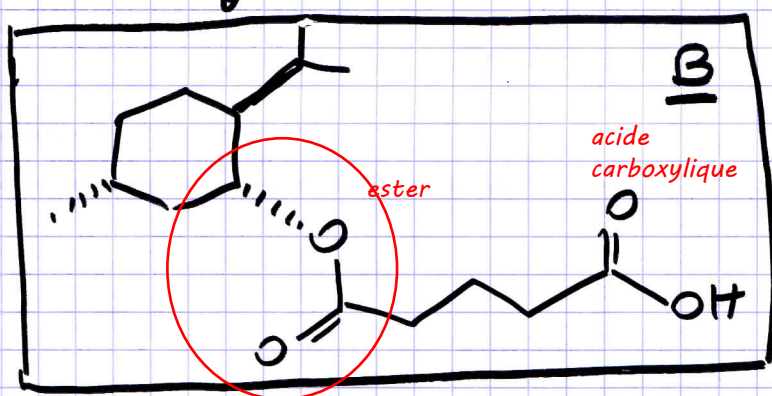
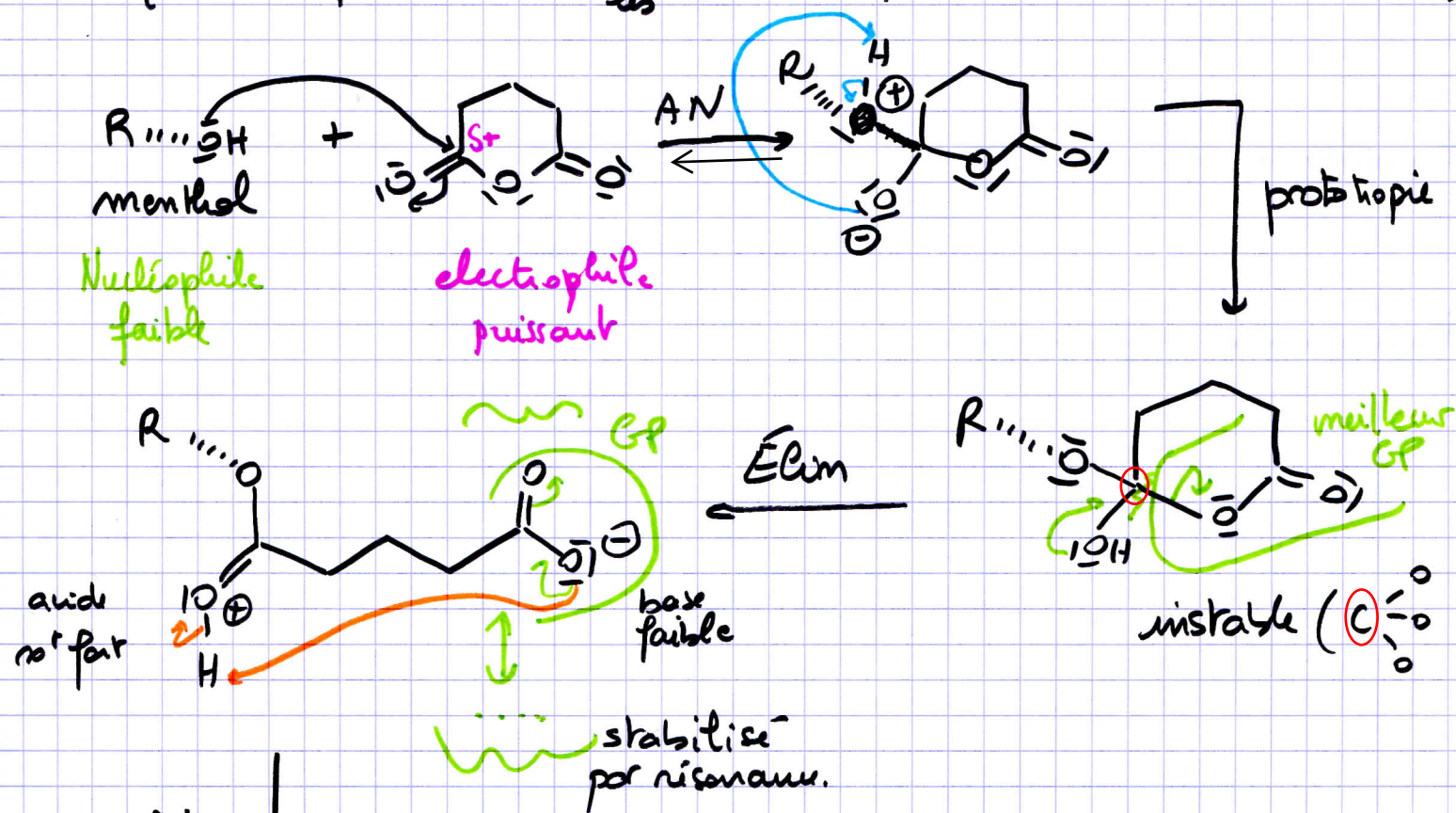
d'option ① est impossible car on entendrait + de 6 H dans la molécule $\Rightarrow$ option ②

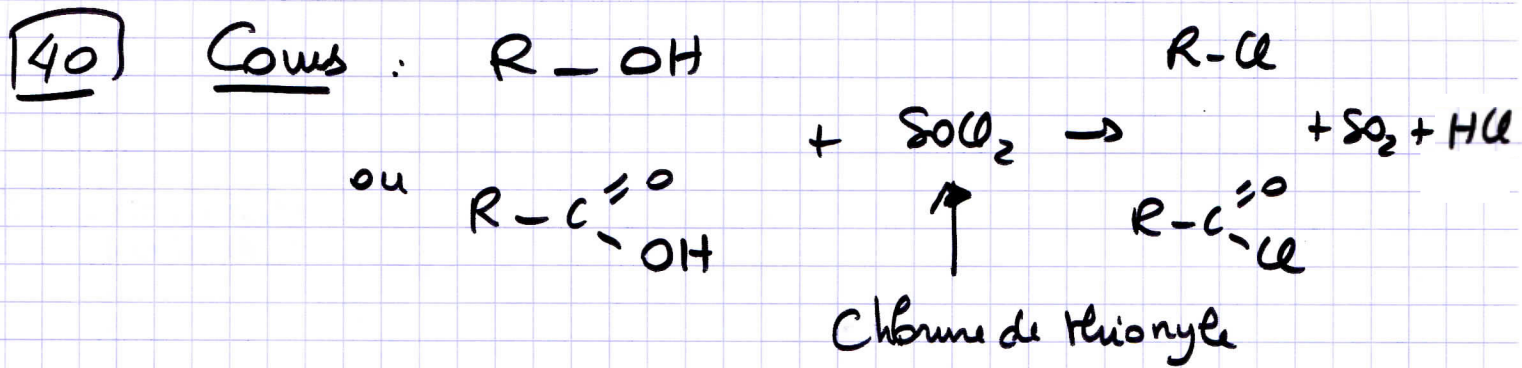
Compte tenu de 3O , $2\text{C}=\text{O}$, et du menthol qui devient un ester, on pense à un anhydride d'acide cyclique :



[39] Formation d'esters par $\text{AN} + \text{E}$

(⚠ ne pas oublier les prototropies) au cours du mécanisme

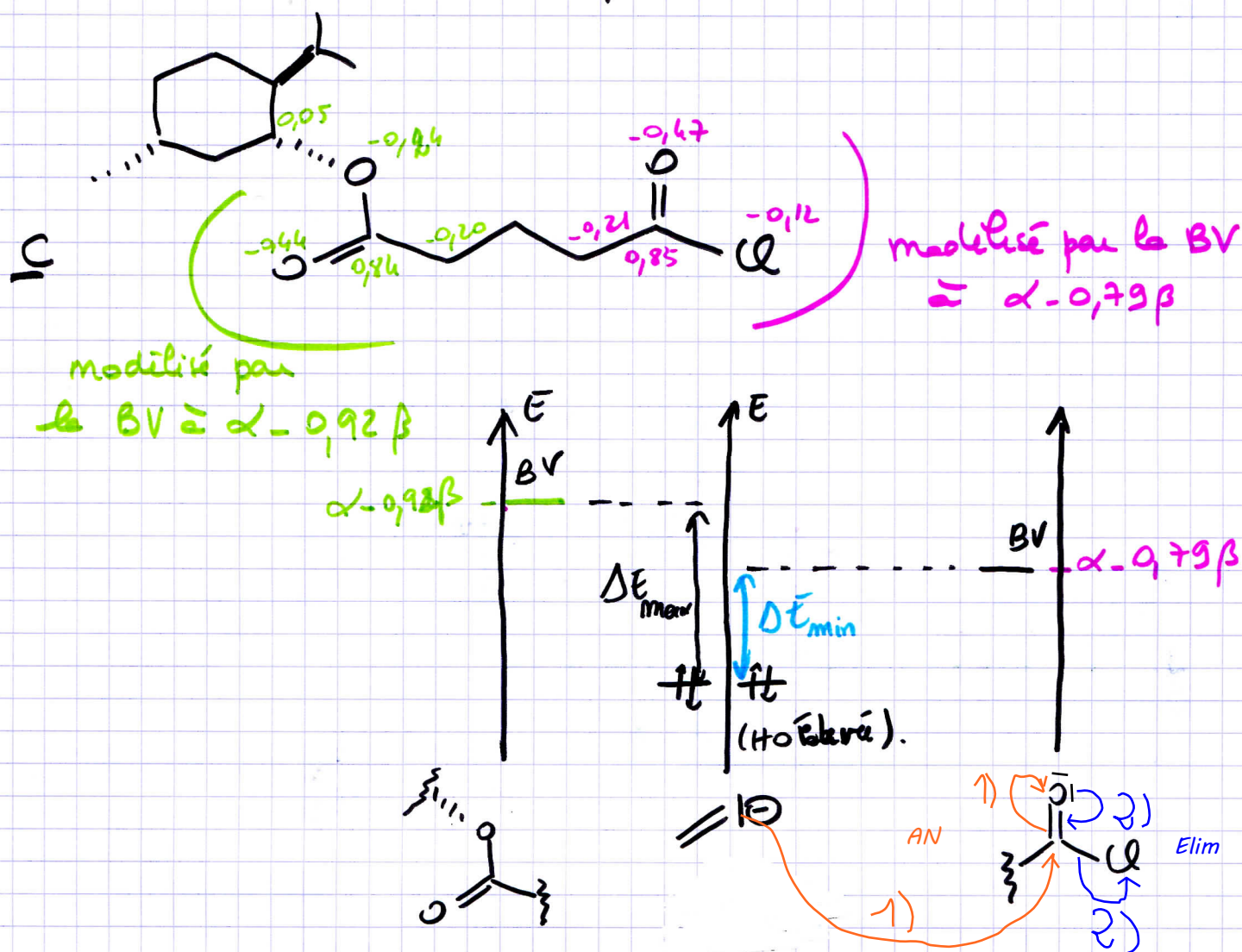




[41] d'organo-stannaux réagit comme $\equiv \ominus$ Nucléophile

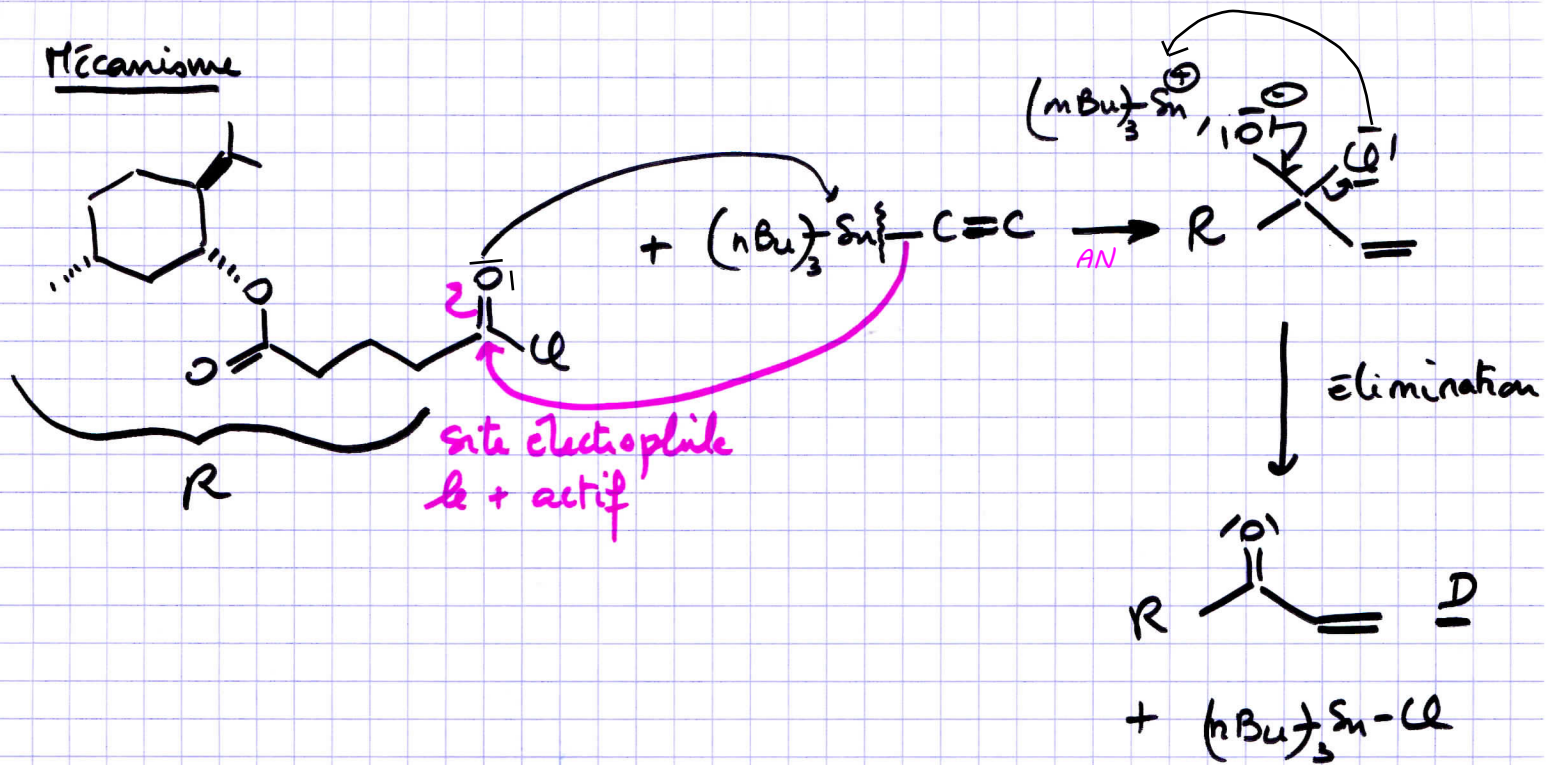
Il réagit donc par sa HO, supposée plus basse que les BV des électrophiles possibles.

C contient 2 sites électrophiles "indépendants"



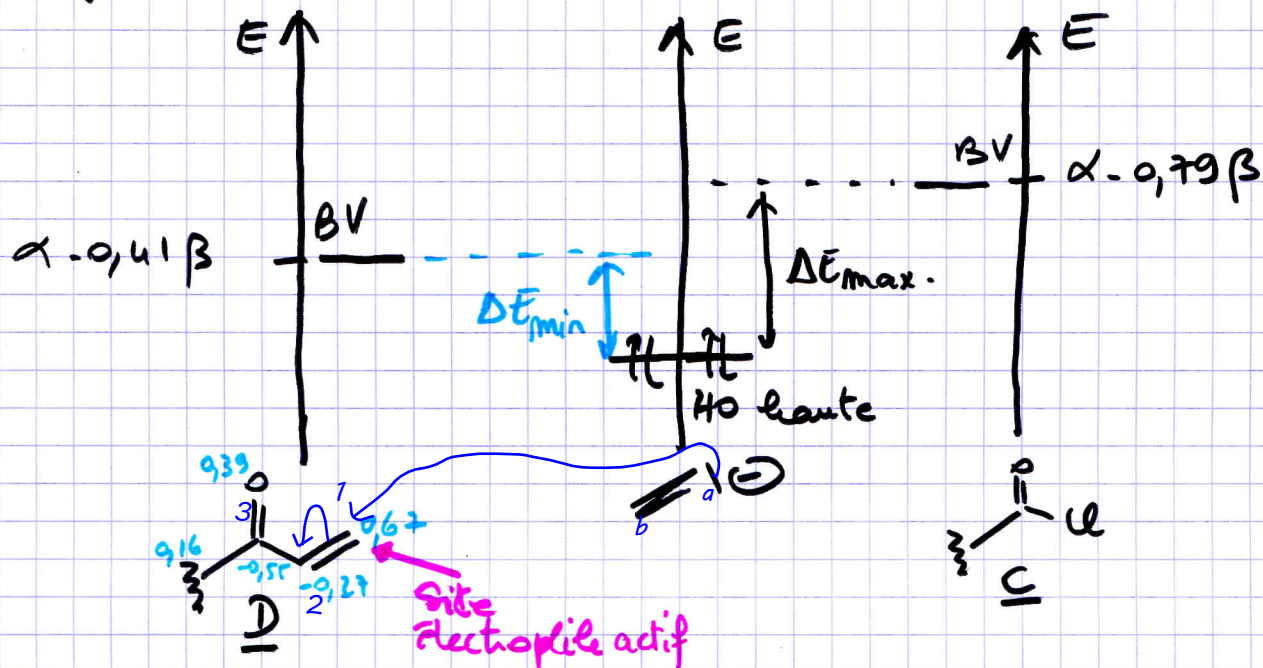
d'organo-stannaux réagit plus vite sur le chlorure d'acyle que sur l'ester, ce qui est cohérent avec le produit D obtenu.

Mécanisme



[42] D est une α -énone, qui présente 2 sites électrophiles, susceptibles de réagir avec l'organostanneux, aussi.

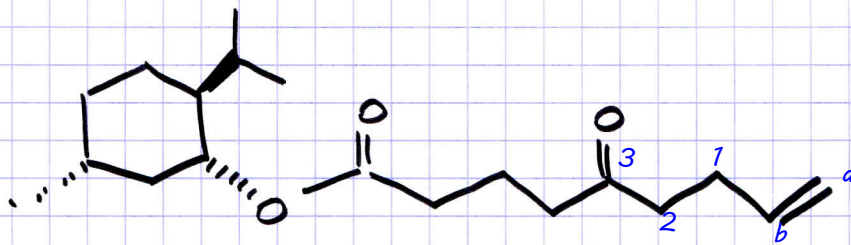
Composons la réactivité électrophile de l' α -énone et de la partie électrophile active de C, le chlorure d'acyle, via l'énergie de leur BV / HO de l'organostanneux.



$\Rightarrow$ D α -énone D est PLUS réactive que le chlorure d'acyle (!)

On devrait obtenir aussi un produit issu de l'addition de l'organostanneux sur D

Solv :



adduit issu de la réaction
de Michael entre D et l'organostannane

Interprétation qualitative à son absence :

Le texte mentionne la présence d'un catalyseur à base
de Palladium : $\text{Pd}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4$.

On peut imaginer que ce catalyseur est chimiosélectif, ne
catalysant que la réaction avec le chlorure d'acyle, par
exemple en le complexant, pour en faire le meilleur
électrophile (meilleur que l'estér ET α -énone de D).

Ce catalyseur abaisserait la BV du chlorure d'acyle en
dessous de la valeur α -0,613, sans agir sur D ou
l'estér.