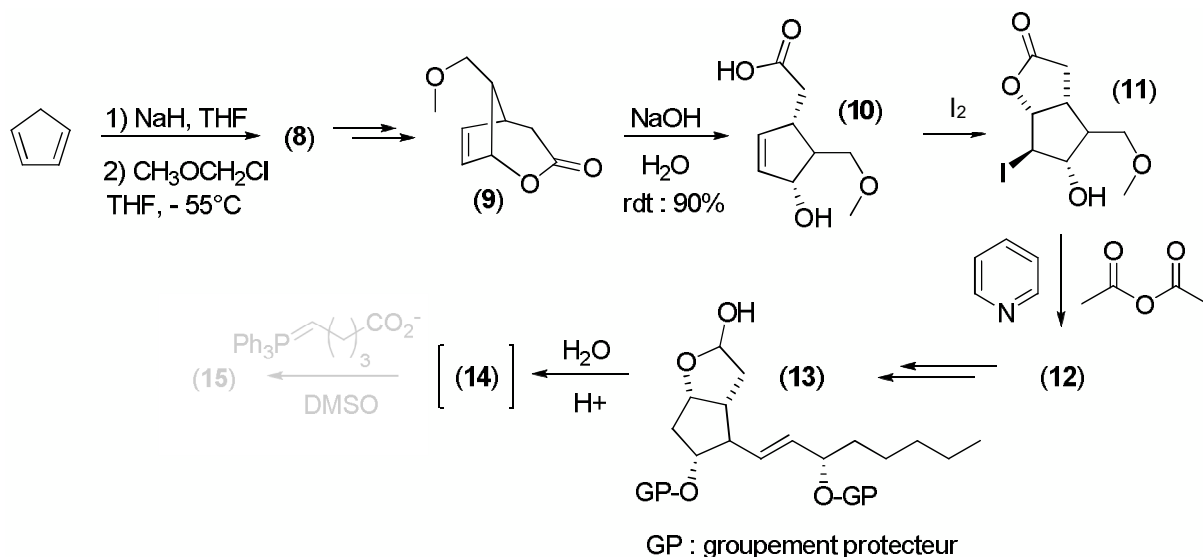




64. En présence d'hydruide de sodium NaH, le cyclopentadiène est déprotoné. Indiquer quel est le proton concerné et justifier son acidité.

65. Donner la structure du produit (8) formé.

66. Écrire les deux mécanismes réactionnels limites S_N2 et S_N1 dans le cas de la formation de (8). Discuter du mécanisme limite le plus probable.

68. La molécule (9) a été identifiée par son spectre RMN. Les résultats sont rapportés dans le tableau ci-dessous (les données nécessaire sont à la fin de la question)

Groupes	Intégration	δ (ppm)	Allure du multiplet	Valeurs de J (Hz)
(a)	1H	6.1	<i>dd</i>	6 ; 1,5
(b)	1H	6.0	<i>dd</i>	6 ; 3,8
(c)	1H	5.3	<i>dd</i>	4,7 ; 3,8
(d)	2H	3.6	<i>d</i>	6,6
(e)	3H	3.2	<i>s</i>	-
(f)	1H	2.9	<i>dddd</i>	5,4 ; 3,2 ; 2,3 ; 1,5
(g)	1H	2.7	?	?
(h)(i)	2H	2.52 ; 2.30	Deux <i>dd</i>	15 ; 3,2 et 15 ; 2,3

• Attribuer totalement les 8 groupes en leur assignant leur nom sur la molécule (9), reproduite sur votre copie, **strictement identique** au modèle donné page précédente.

• Préciser l'allure du multiplet du groupe (g), en précisant les valeurs des constantes de couplage associées.

• Comment justifiez-vous le déplacement chimique du proton (c) ? du proton (g) ?

• Pourquoi les 2H du groupe (h)(i) ne sont-ils pas équivalents, alors que les protons du groupe (d) semblent l'être ?

Données RMN :

Dans la description des spectres de résonance magnétique nucléaire, les multiplicités des signaux sont données de la manière suivante : *s* : singulet ; *d* : doublet ; *t* : triplet ; *q* : quadruplet ; *m* : multiplet ou massif ; *dd* : doublet de doublets, *ddd* : doublet de doublets de doublets etc...

Protons	Déplacement chimique (ppm)
CH ₂ -C=C	1,5 – 3
-CH ₂ -C=O	2 – 3
-CH ₂ -O-	2,9 – 4,5
CH=C	4,5 – 7
-C-CH ₂ -C-	0 – 2

69. Indiquer quelle réaction a lieu lors du passage de (9) à (10). En préciser le mécanisme.

Pour comprendre la transformation de (10) en (11), il convient de lire attentivement le document fourni en annexe, ci-dessous, qui permettra de répondre à la question 70.

70. Présenter le mécanisme d'obtention de (11) à partir de (10). Justifier la stéréosélectivité de la transformation, ainsi que son excellent rendement.

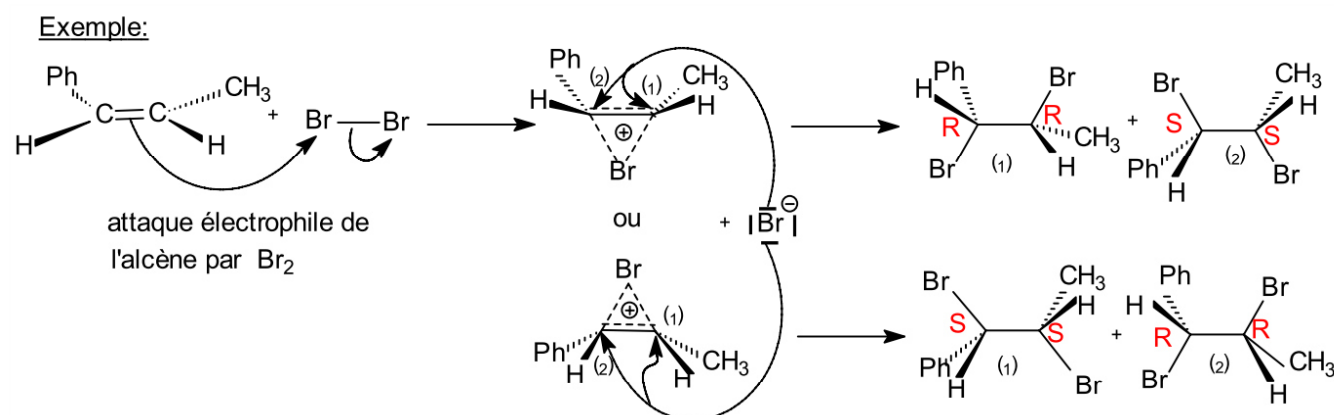
71. Écrire la structure du composé (12) et détailler le mécanisme de sa formation à partir de (11) en insistant notamment sur le double rôle de la pyridine. Préciser le nom de la réaction correspondant à cette transformation.

72. Donner le nom du groupe fonctionnel réactif dans le composé (13) qui réagit avec l'eau en présence d'une quantité catalytique d'acide. Écrire la structure de l'intermédiaire (14).

ANNEXE : DOCUMENT sur l' ACTION DES DIHALOGENES SUR LES ALCENES

Les dihalogènes dibrome, dichlore, diiode, s'additionnent, par une anti-addition en 2 étapes, sur les alcènes. On donne ci-dessous l'illustration de ce mécanisme avec le dibrome, sur le Z 1-phényl prop-1-ène :

L'addition des dihalogènes se fait par l'intermédiaire d'un ion ponté qui induit une stéréochimie.



L'attaque nucléophile de l'ion halogénure dans la deuxième étape, en anti de l'ion ponté halogénium, induit le caractère stéréospécifique de la réaction, exactement comme lors de l'ouverture d'un époxyde par un nucléophile. Ainsi, ci-dessus, à partir de l'alcène Z, seuls les stéréoisomères RR et SS sont formés. En partant du diastéréoisomère E de l'alcène, on aurait obtenu les stéréoisomères RS et SR du composé dihalogéné.

En principe, l'attaque du dihalogène est équiprobable par chaque face de l'alcène plan, mais dans le cas d'alcènes cycliques, dont une face est plus encombrée, par exemple par un pont, ou par des groupes situés en cis l'un de l'autre sur le cycle, on observe la formation majoritaire de l'ion ponté dans le demi-espace le moins encombré.

En présence dans le milieu d'un autre nucléophile que l'ion halogénure libéré dans la première étape, celui-ci entre en compétition avec l'halogénure dans la deuxième étape (attaque nucléophile sur l'ion ponté), de telle sorte que l'on n'obtient pas un composé dihalogéné, mais un composé mono halogéné, et en alpha, le nucléophile externe, en compétition.

L'exemple suivant illustre à la fois l'effet de l'encombrement d'une face de l'alcène, qui favorise l'ion ponté en anti du pont de la molécule de départ, et la compétition entre le nucléophile solvant méthanol et l'ion bromure : dans ce cas, c'est le solvant méthanol, par effet de concentration, qui est le nucléophile actif de la 2^e étape.

