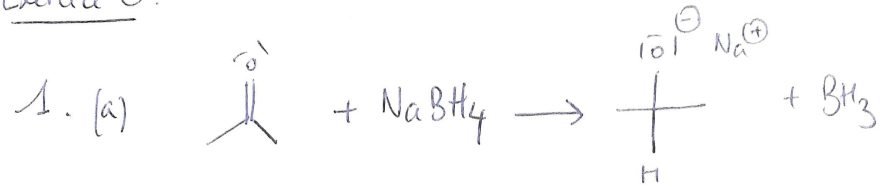
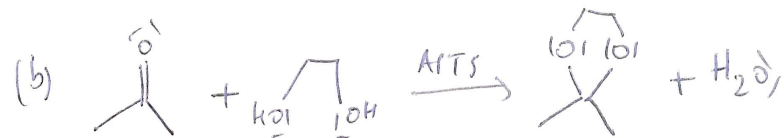


Corriger les Exercices AN.

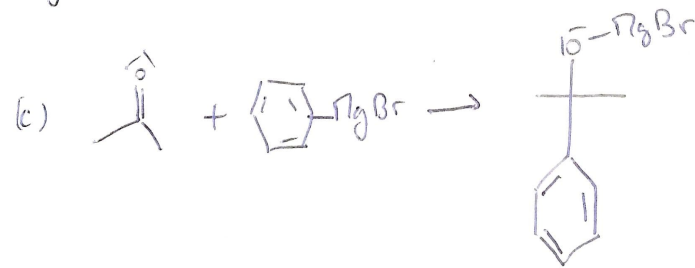
Exercice 0:



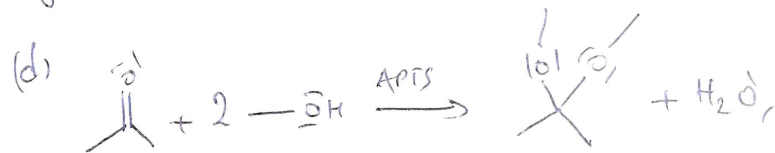
Les réactifs NaBH₄ et LiAlH₄ doivent être considérés comme des sources d'hydrure nucléophile.



il s'agit d'une acétalisation.

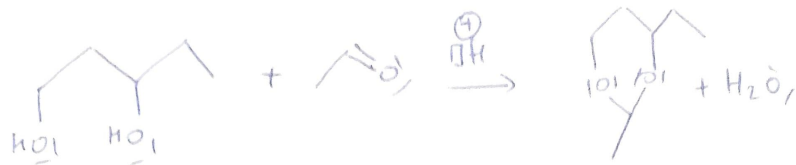


il s'agit d'une addition nucléophile.



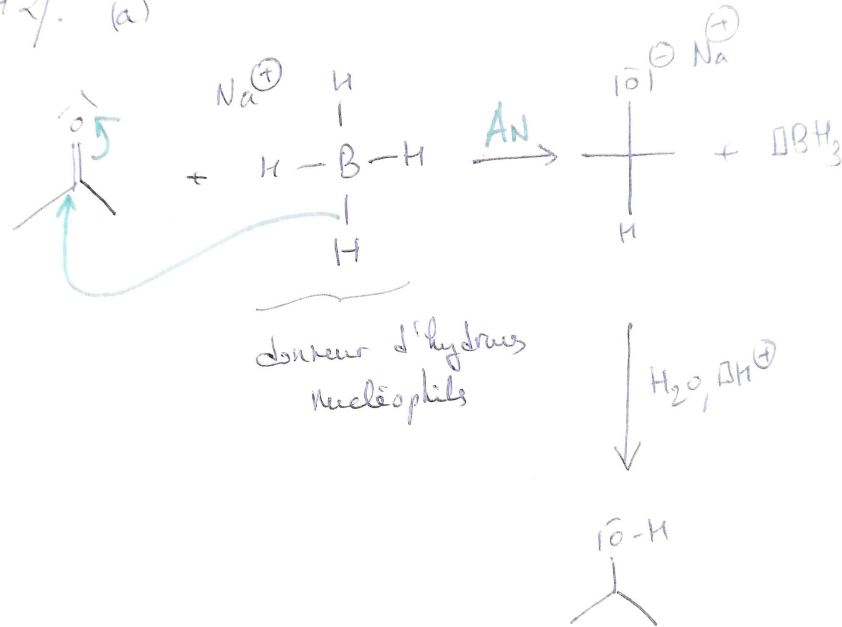
il s'agit d'une acétalisation.

(e)

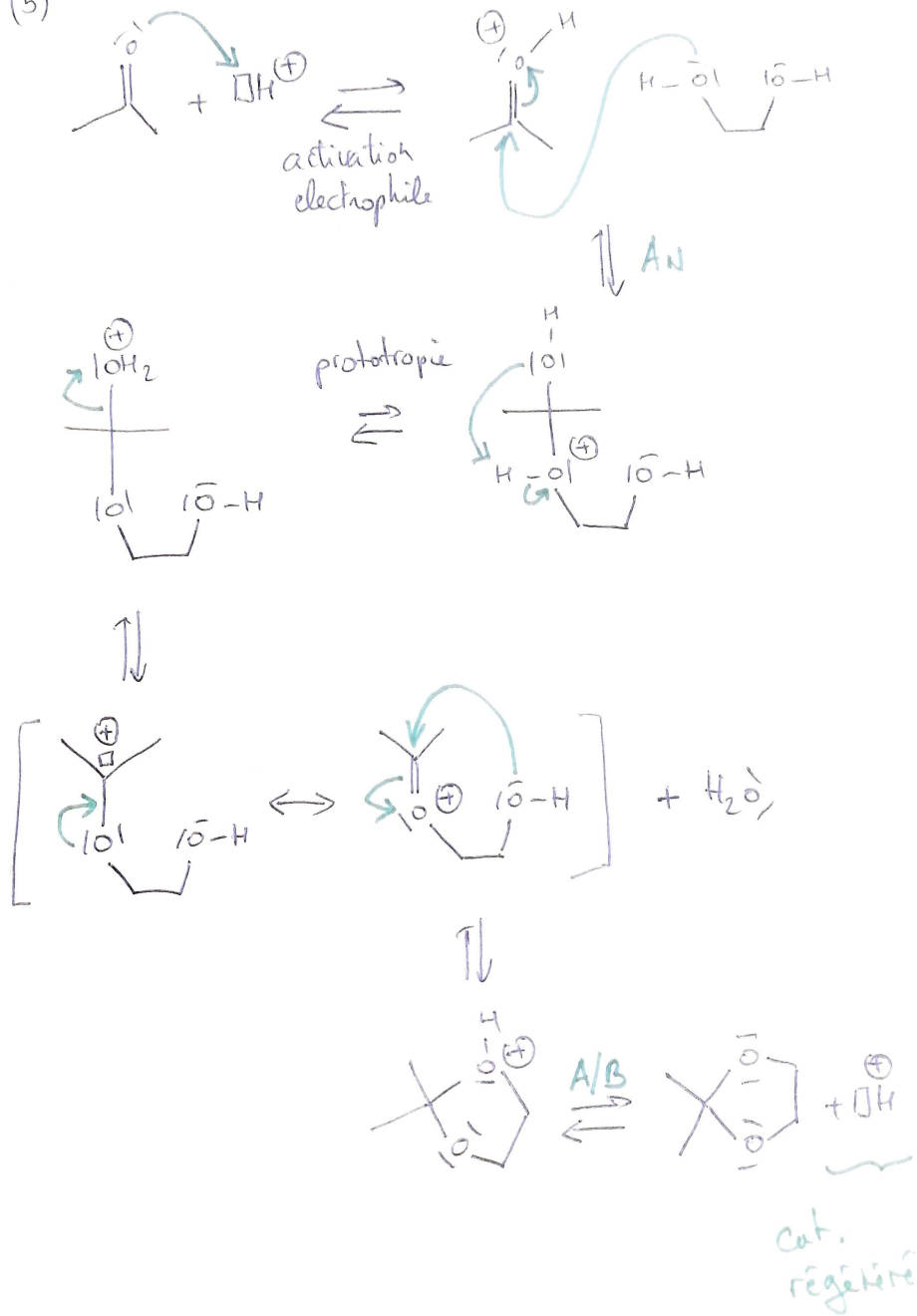


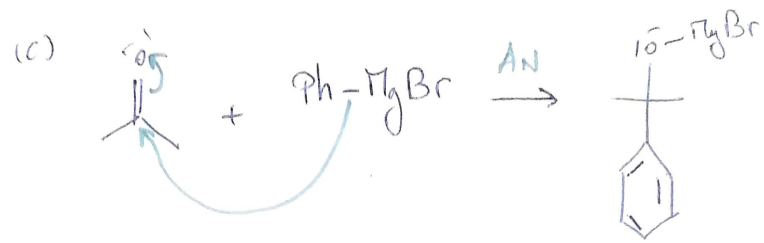
il s'agit d'une acétalisation.

Q12. (a)



(b)

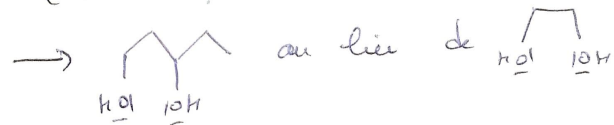




(d) et (e) adapter le mécanisme (b) avec pour (d):



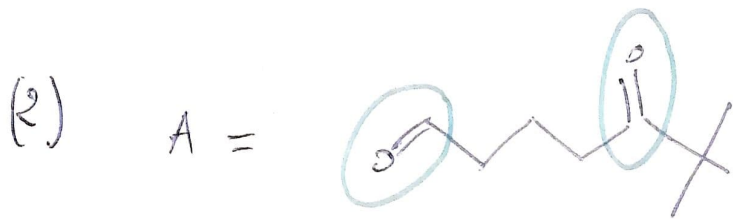
et pour (e):



Problème 1.

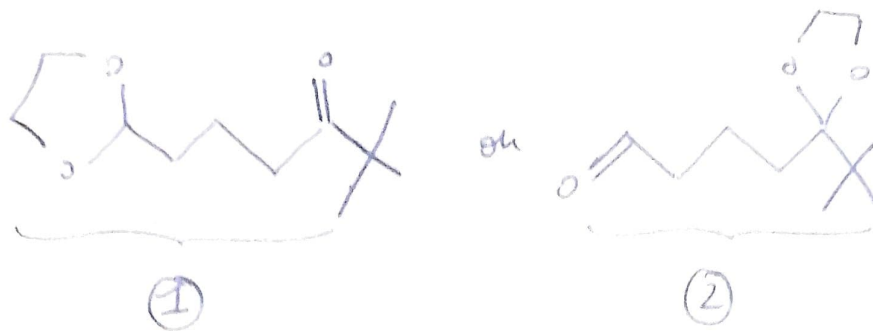
(1) La réaction qui a lieu est une réaction d'acétalisation.

En effet on met un composé présentant des fonctions carbonyles en présence d'un diol avec une quantité catalytique d'acide et on utilise un Dean Stark pour déplacer l'équilibre d'acétalisation dans le sens de formation des produits en retirant l'eau au fur et à mesure de la réaction.



On utilise 1 équivalent de diol pour une molécule possédant 2 fonctions carbonyles, on peut donc vraisemblablement obtenir deux produits selon la carbonyle qui est transformée en acétal.
On néglige le produit de di-acétalisation.

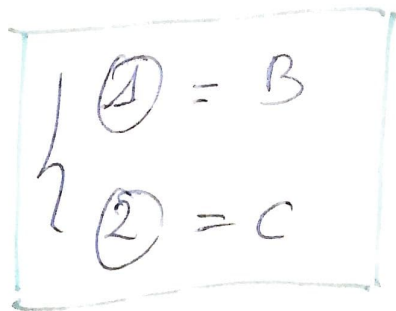
(3). On peut obtenir deux produits :



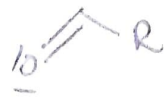
- On sait que l'aldéhyde est plus réactive vis à vis d'un nucléophile que le carbonyle et de plus le carbonyle est très encombrée par le groupe tert butyle.
- D'un point de vue cinétique le composé (1) est donc favorisé car aldéhyde + réactif que cétone.
- D'un point de vue thermodynamique le composé (1) est aussi favorisé à cause des contraintes de cycle proche de groupes fortement encombrés (le groupe tert butyle)

La réaction étant sous contrôle thermodynamique (reflux du solvant) on obtient donc (1) majoritaire.

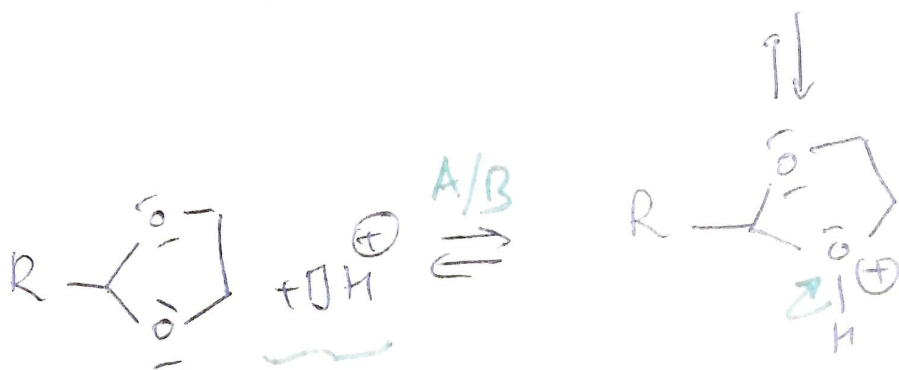
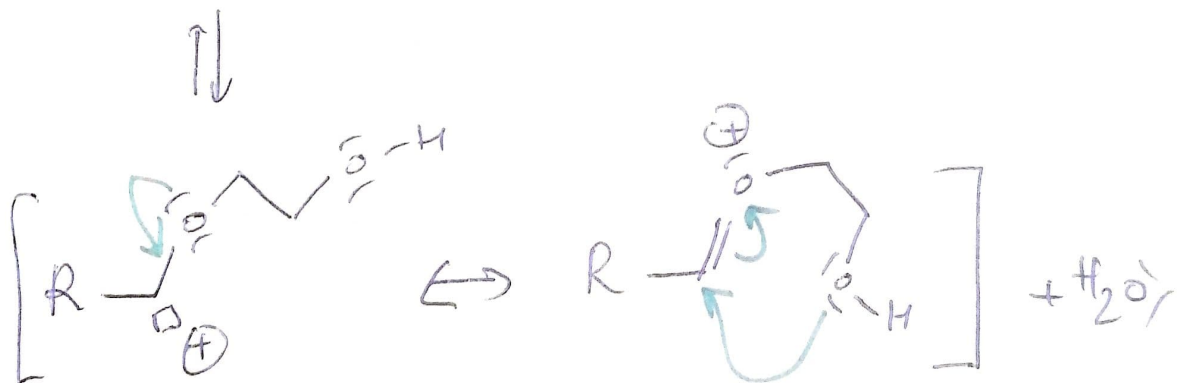
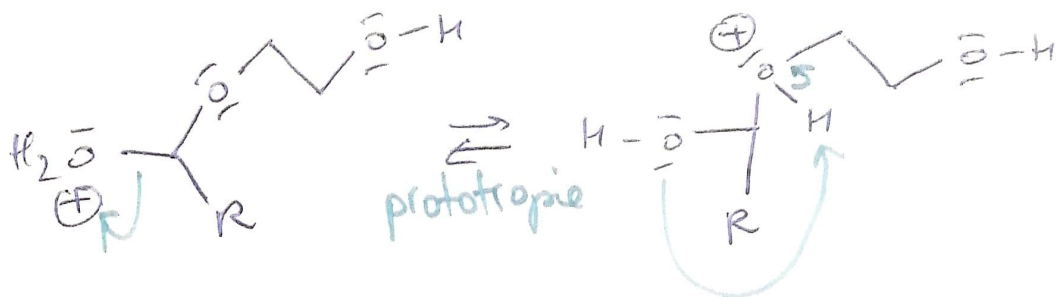
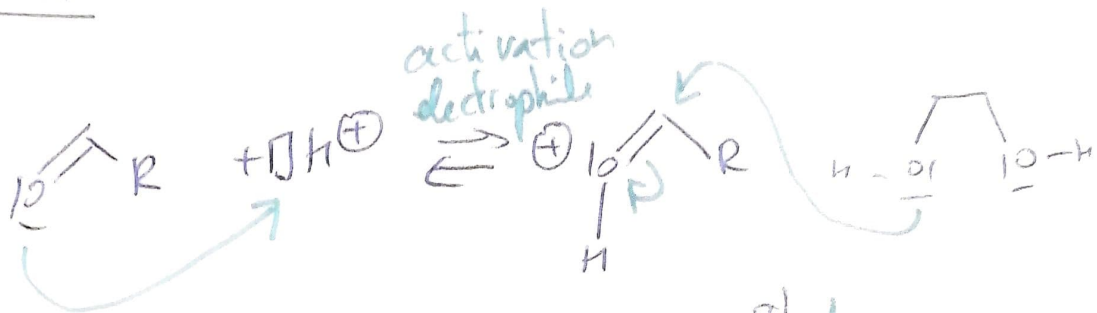
Rq: on aurait obtenu (2) majoritaire en contrôle cinétique aussi.



(4) On notera A :

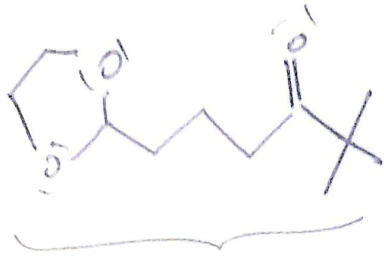


Mechanism:



catalyseur régénéré.

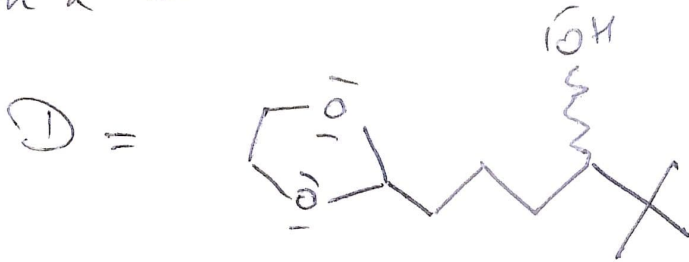
(8) erreur d'énoncé B à la place de C.



LiAlH_4 est un donneur
d'hydruure nucléophile.

La seule fonction ~~nucléophile~~ électrophile réactive présente
est la cétone. LiAlH_4 va donc fournir des hydruures permettant
de la réduire par addition nucléophile.

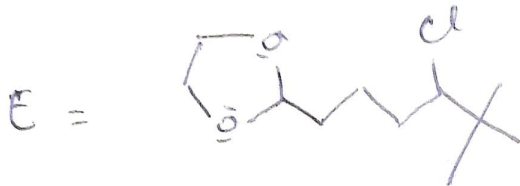
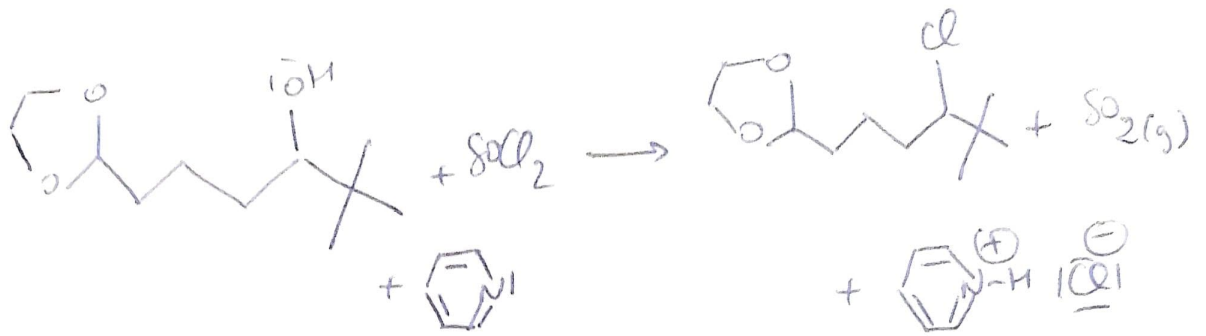
On a donc :



Le carbone sur lequel l'alcool se trouve est asymétrique.
Comme la cétone réactive est de géométrie AX_3 donc
plane, l'attaque de BH_4^- est équiprobable sur les
deux faces.

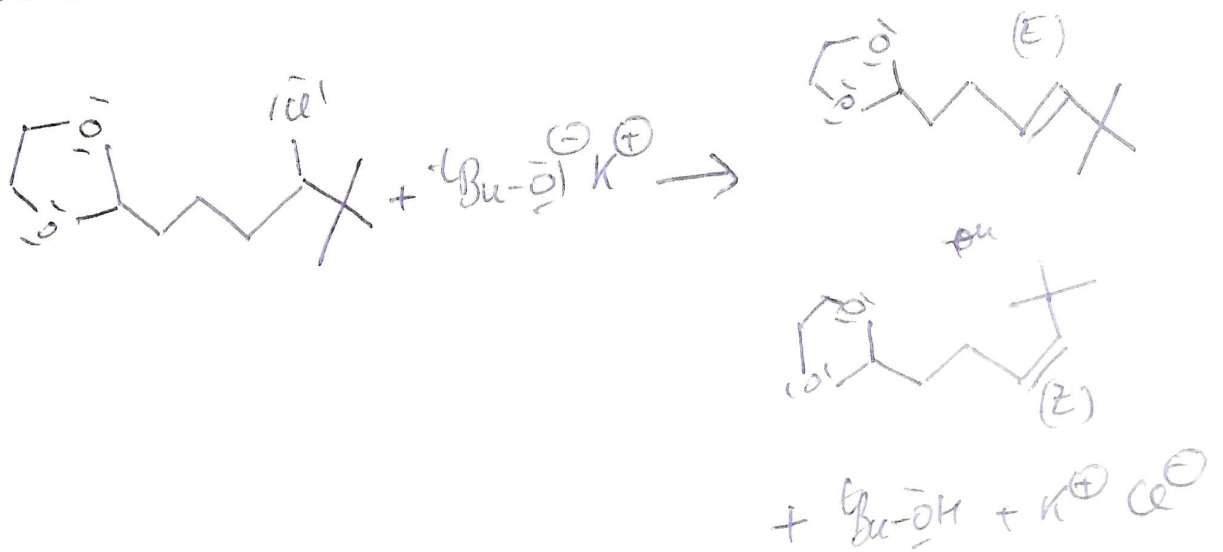
On obtient donc un mélange racémique de
deux énantiomères possibles de D. Le mélange
obtenu n'a donc pas d'activité optique.

(6)

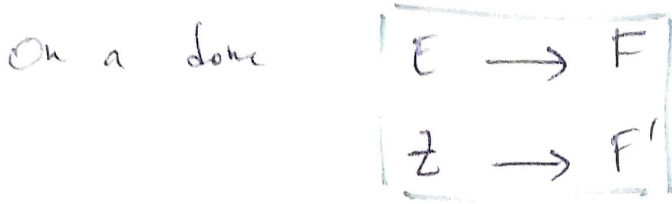


(7) On ajoute une base forte, non nucléophile sur un halogénoalcane secondaire, la réaction est donc une E₂.

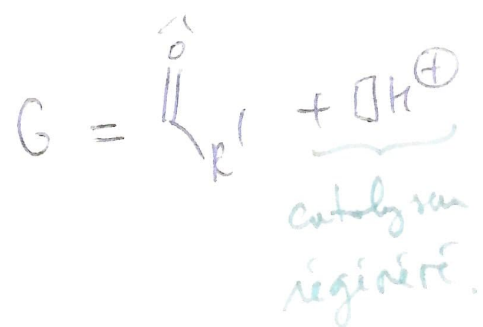
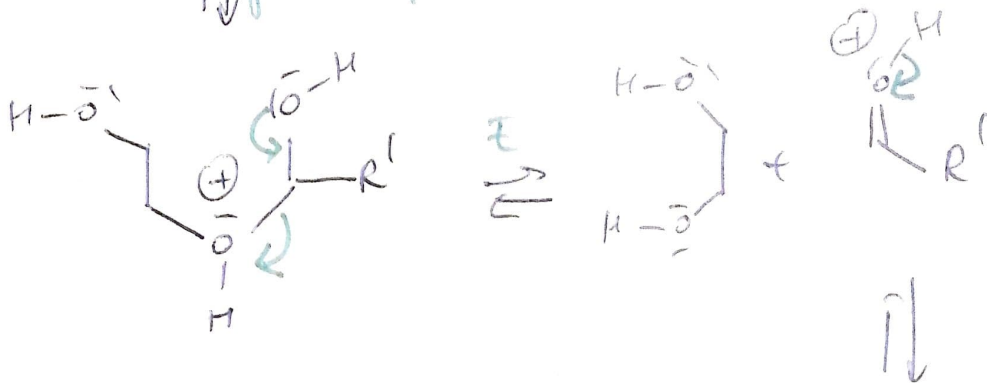
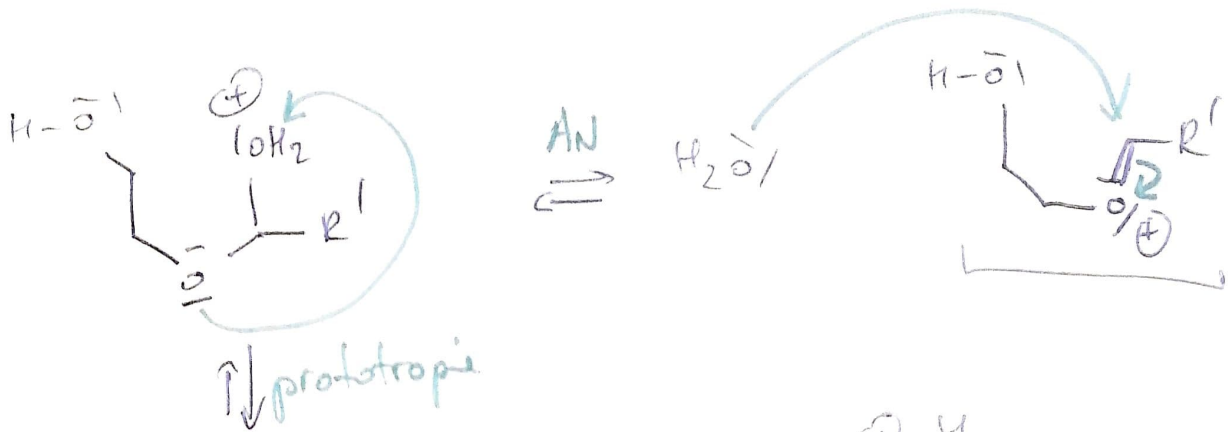
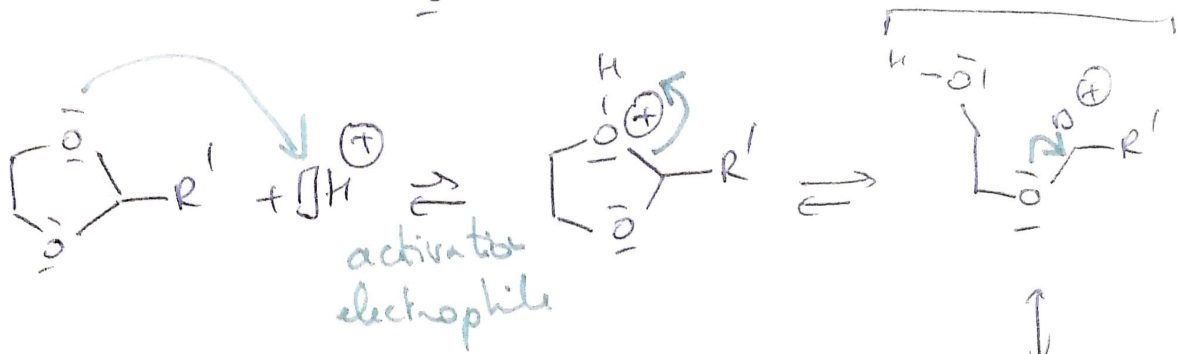
Il y a un seul carbone en β du chlore qui possède des hydrogènes donc on obtient un mélange de stéréoisomères sans soucis de régiosélectivité.



En contrôle thermodynamique on s'attend à obtenir majoritairement le composé le plus stable soit le (E).



(8)



Problème 2:

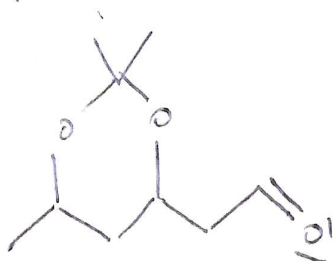
- (1) Données de l'énoncé:
- réactif = acétone
 - 1PTS catalytique
 - 1 = diol

probable réaction = acétalisation. ←

IR: disposition de la bande large $3200-3500\text{cm}^{-1}$
↳ il n'y a plus de fonction alcool dans le produit (2).

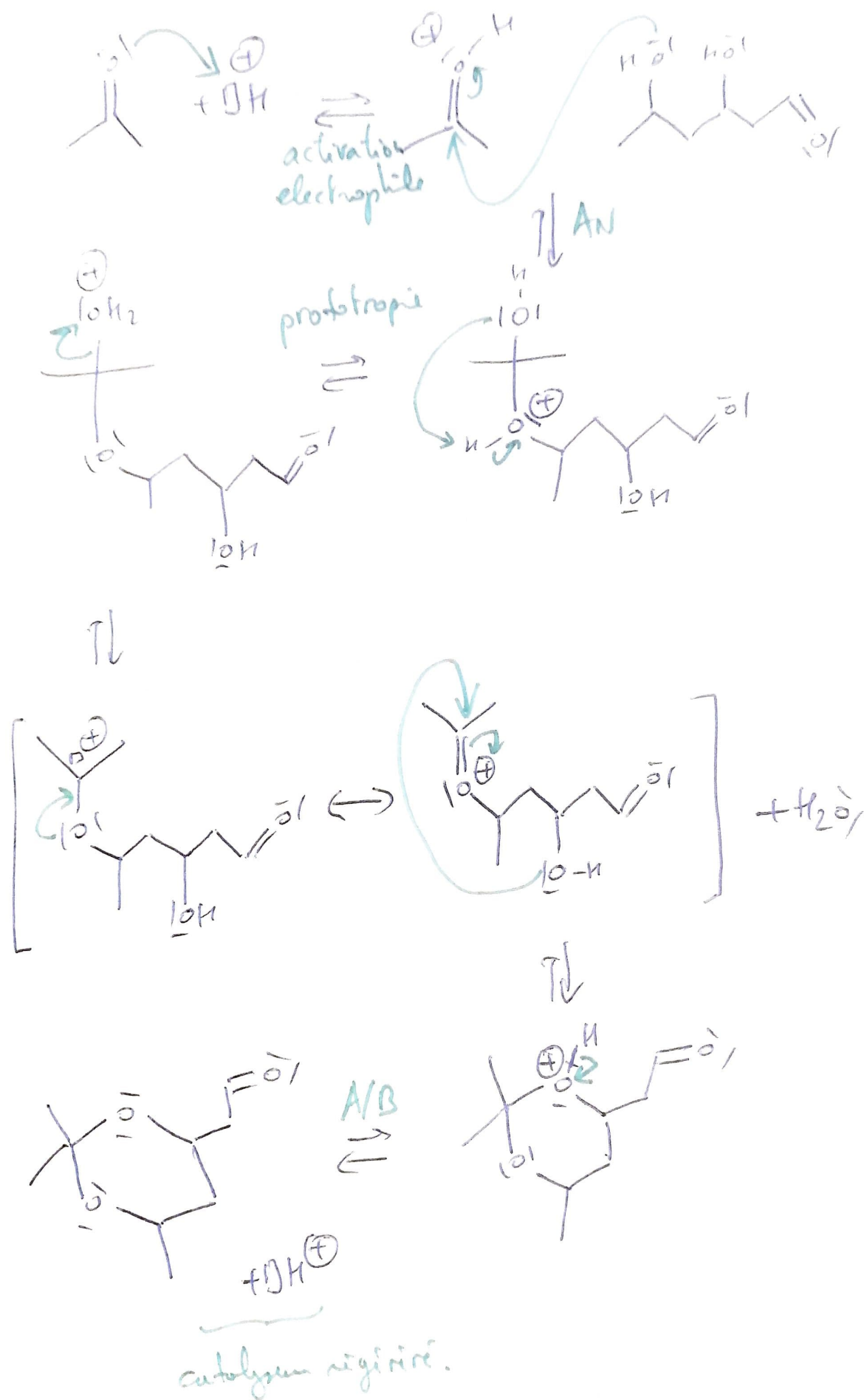
↳ vibration d'élongation à 1745cm^{-1} (aldéhyde) est visible pour (1) et (2) ⇒ aldéhyde n'a pas pu réagir.

On en conclut que c'est une acétalisation de l'acétone par (1) pour mener à (2):

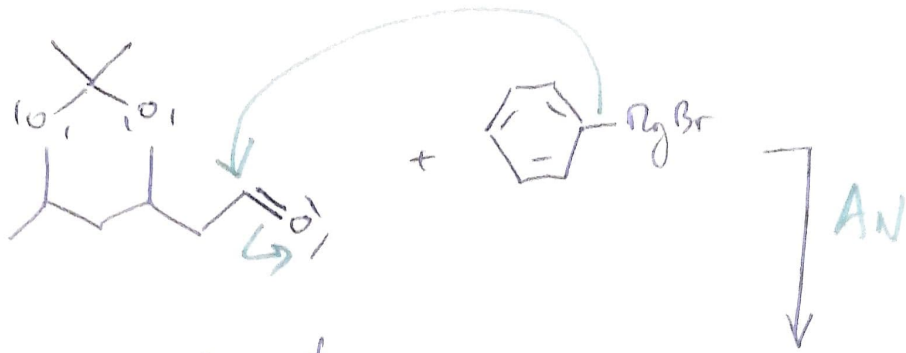


de formule brute $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$

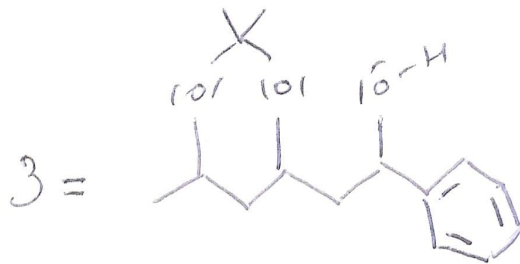
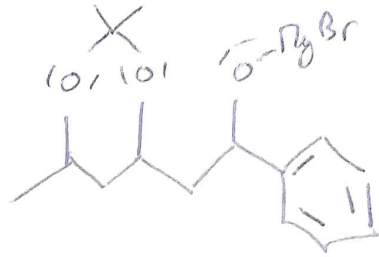
(2) Il s'agit d'une acétalisation:



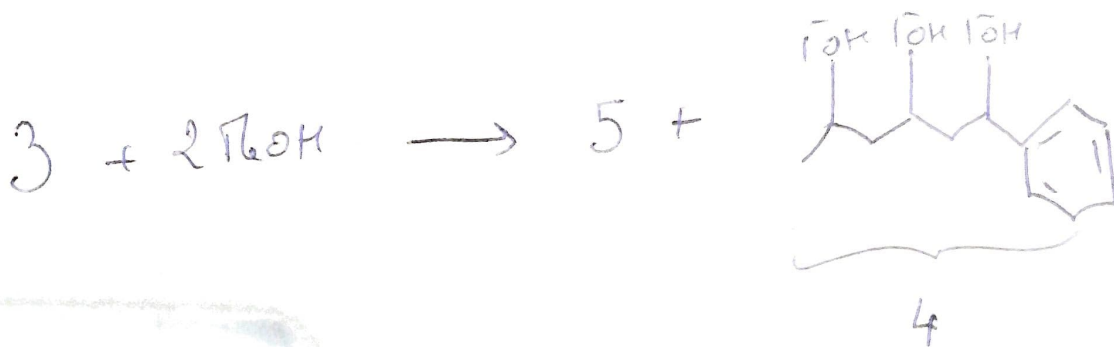
(3)



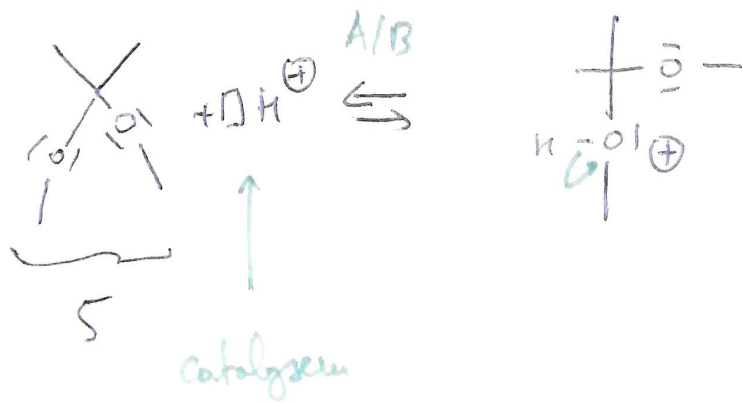
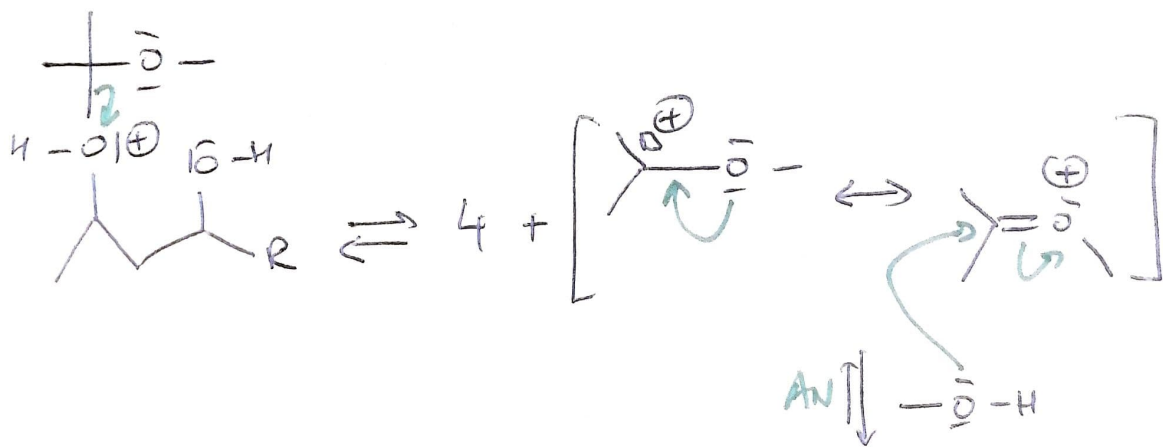
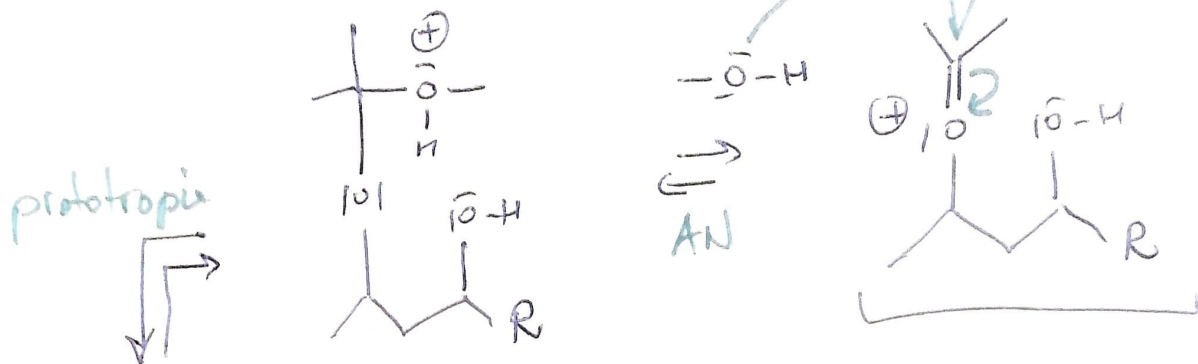
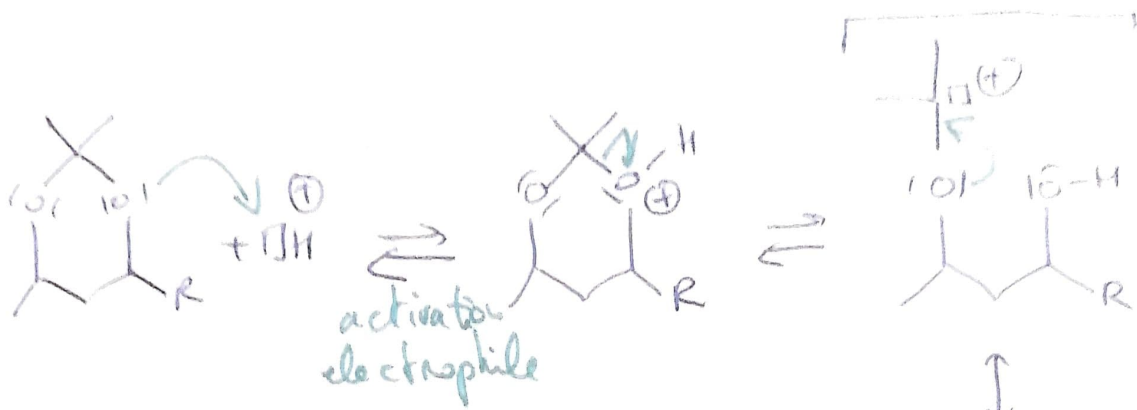
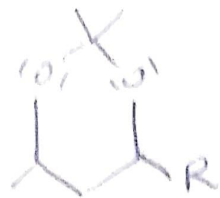
il y a un seul centre électrophile et Ph-NgBr est un très bon nucléophile, d'où la réaction proposée: une addition nucléophile.



(4) APTS en reflux dans le méthanol: il s'agit donc d'un déplacement d'équilibre de l'acétalisation par le solvant méthanol en très large excès:

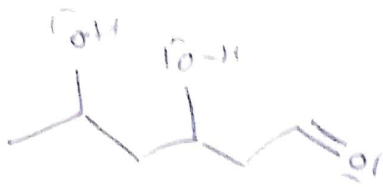


notus 3.



trans Il s'agit d'une activation, on change de diol pour l'acétal de la cétone en déplaçant l'équilibre grâce à un excès de méthanol.

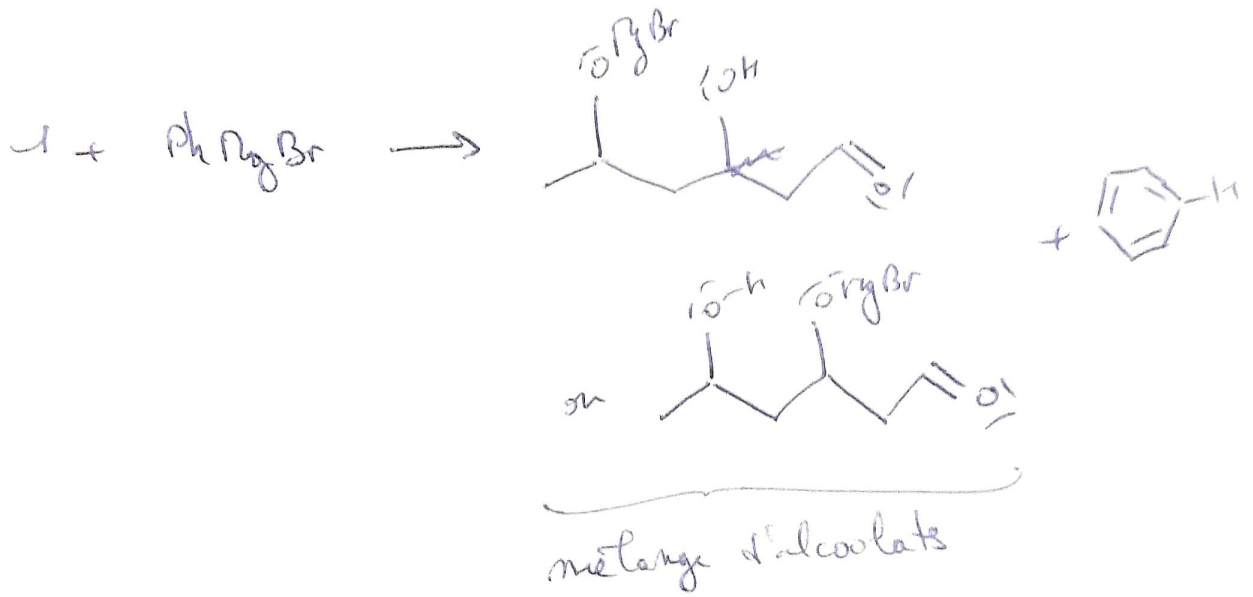
(5)



pKa des alcools ~ 18



On a donc principalement une réaction acide base qui va produire :



(6) La stratégie de synthèse consiste à protéger les fonctions alcools de ① grâce à un acétal pour pouvoir réaliser l'addition nucléophile de l'organo-magnésien sans la présence d'espèces protiques.

Une fois cette addition nucléophile réalisée on peut déprotéger les alcools en réalisant une transacétalisation.