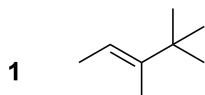


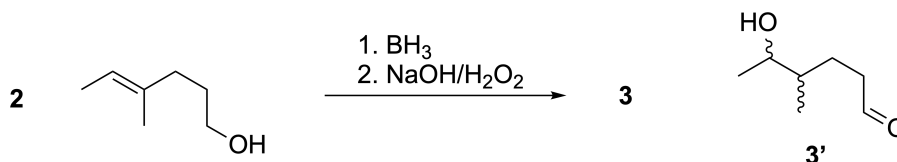
DM3

A rendre lundi 17 Janvier

Exercice 1 : Transformation des alcènes



- On étudie la transformation de l'alcène **1** en alcool.
 - Combien d'alcools différents peut-on formellement obtenir à partir de l'alcène **1**. De quel(s) type(s) d'isomère(s) s'agit-il.
 - Quels sont le(s) produit(s) majoritairement obtenu(s) lorsque cet alcool est mis à réagir en milieu $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$? Justifier et donner leurs relations d'isomérie le cas échéant.
 - Quels sont le(s) produit(s) majoritairement obtenu(s) lorsque cet alcool est mis à réagir avec BH_3 puis traité par un mélange $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$? Justifier et donner leurs relations d'isomérie le cas échéant.



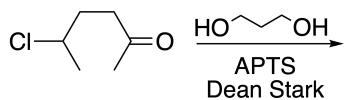
- L'étude de l'hydrolyse oxydante dans le cas de l'hydroboration de la molécule **2** montre qu'un sous produit **3'** est formé en plus du mélange de stéréoisomères **3** attendu.
 - Donner la structure des stéréoisomères **3** attendus.
 - A quelle classe de réaction appartient la réaction $\mathbf{2} \rightarrow \mathbf{3}$.
 - Une approche possible pour obtenir seulement **3** est de traiter le mélange de **3** et **3'** obtenu par NaBH_4 . Donner le nom et le mécanisme de cette réaction.
 - La seconde approche consiste à faire réagir **2** avec KH et le chlorure de benzyle afin d'obtenir **2b** sur lequel on réalisera l'hydroboration et l'hydrolyse oxydante pour obtenir **3b**.
 - Donner, en justifiant, le mécanisme de formation de **2b** ainsi que sa structure.
 - Donner la structure du ou des produit(s) **3b** obtenu(s).
 - Proposer des conditions de réaction pour la transformation $\mathbf{3b} \rightarrow \mathbf{3}$.
 - Comparer les deux voies d'obtention de **3** étudiées. Laquelle vous semble la plus judicieuse?
- On cherche à effectuer la transformation ci-dessous, proposer une voie de synthèse permettant d'obtenir le produit désiré en un minimum d'étapes. On précisera le nombre de stéréoisomères obtenus, est-il possible de n'obtenir qu'un seul stéréoisomère à l'aide de méthodes de séparations n'utilisant pas de source de chiralité?



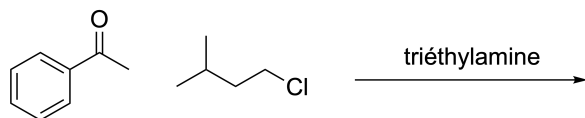
Exercice 2 :

Donner, en justifiant, le nom du mécanisme mis en jeu ainsi que le produit obtenu pour les réactions suivantes. Préciser la stéréochimie du ou des produits obtenus lorsque cela est nécessaire.

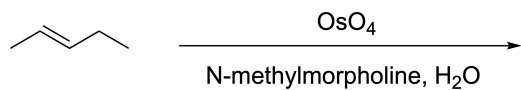
1.



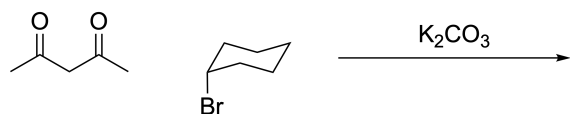
2.



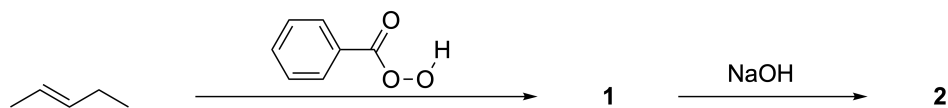
3.



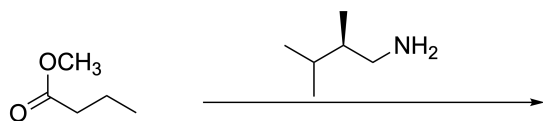
4.



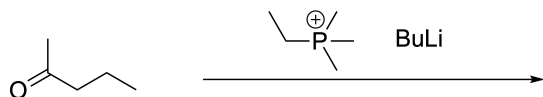
5.



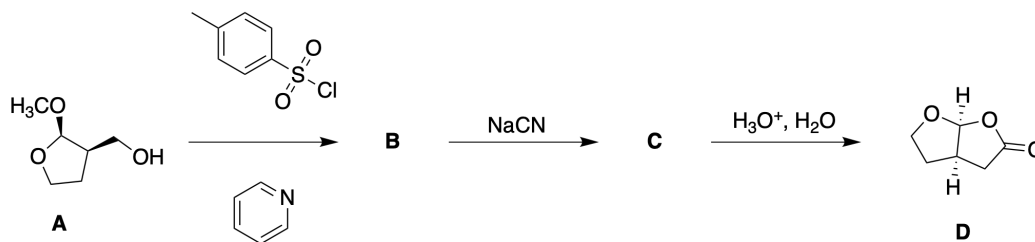
6.



7.



Exercice 3 :



Le composé **A** est placé en solution dans du chloroforme, puis de la pyridine et du chlorure de para-toluènesulfonyl sont ajoutés. Un composé **B** de formule C₁₃H₁₈O₅S est obtenu. L'ajout au composé **B** de cyanure de sodium fournit **C** qui présente en infrarouge une bande fine centrée à 2200 cm⁻¹. Le traitement de **C** en milieu acide aqueux conduit à la formation du composé **D** dont le spectre RMN ¹H est présenté dans le tableau 1.

Déplacement chimique (ppm)	multiplicité	intégration
2,00	triplet de doublet	2
2,65	doublet	2
3,17	multiplet	1
4,00	triplet	2
6,10	doublet	1

TABLE 1 – Déplacements chimiques du composé **D**

- Nommer les fonctions chimiques de **A**.
- Donner la structure de **B**.
- Donner le mécanisme de formation de **B**. Quel est le rôle de la pyridine ? On précise qu'à 298K, le pK_a du couple pyridinium/pyridine est voisin de 5.
- Donner la formule topologique de **C**.
- A quel type de mécanisme correspond l'action du cyanure de sodium sur le composé **B** ? Justifier.
- Quel est l'intérêt de la transformation de **A** en **B** ?

Le traitement de **C** en milieu acide aqueux conduit intermédiairement à la formation d'un composé **C'** de formule brute C₆H₁₀O₄. Le spectre infrarouge d'un tel composé présente notamment une bande large entre 2500 cm⁻¹ et 3200 cm⁻¹ et une bande fine centrée à 1665 cm⁻¹.

- Indiquer la formule topologique de **C'**.
- Analyser le spectre RMN de **D** et attribuer chaque signal.