

Sujet Derek BARTON

- 1) • Exploitation des bandes caractéristiques en IR:
- Absence de bande vers 3300 cm^{-1}
↳ pas de $-OH$.

→ L'IR nous permet d'éliminer les molécules A et B car elles possèdent le groupe hydroxyle.

- Les autres molécules possèdent les mêmes fonctions donc le spectre infrarouge ne permet pas de les discriminer.

- Exploitation de la RMN:

- Couplage $J(H_{21}, H_{31}) = 10,3 \text{ Hz}$
→ Présence d'un alcène : Pas F

- $J = 10,3 \text{ Hz}$: H_{21} et H_{31} sont cis
↳ Pas C

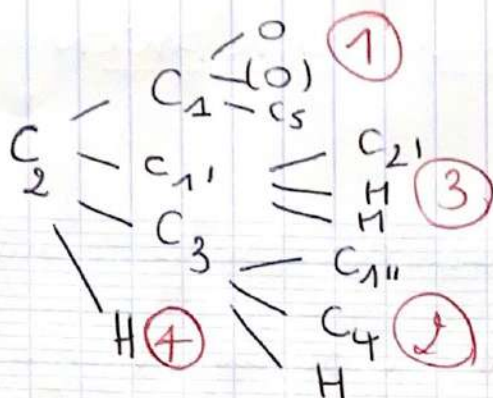
↳ qui différencie D et E est la position en cis ou en trans des H_2 et H_3 .

- Couplage $J(H_2, H_3) = 6,9 \text{ Hz}$

- H_2 et H_3 sont en cis

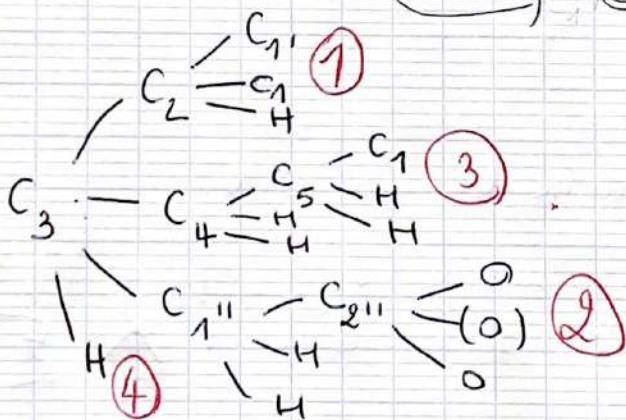
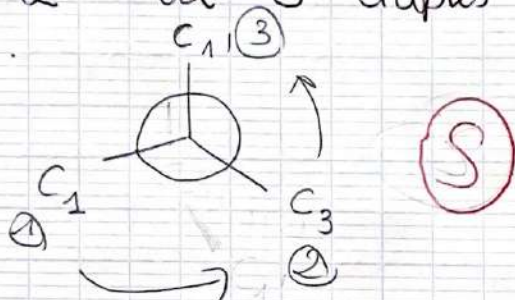
⇒ Molécule E

2)



Le classement des substituants est fait d'après les règles CIP

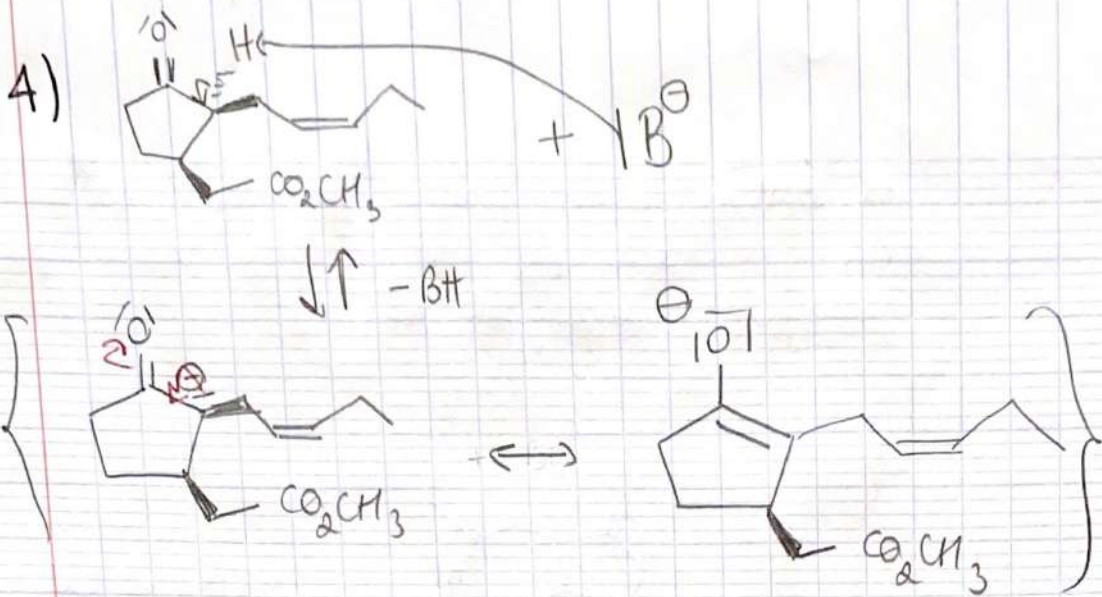
Le carbone 2 est S d'après les règles de priorité CIP.



D'après CIP, C₃ est R

3) Il y a 2 carbones asymétriques et 1 double liaison donc 3 centres stéréogènes

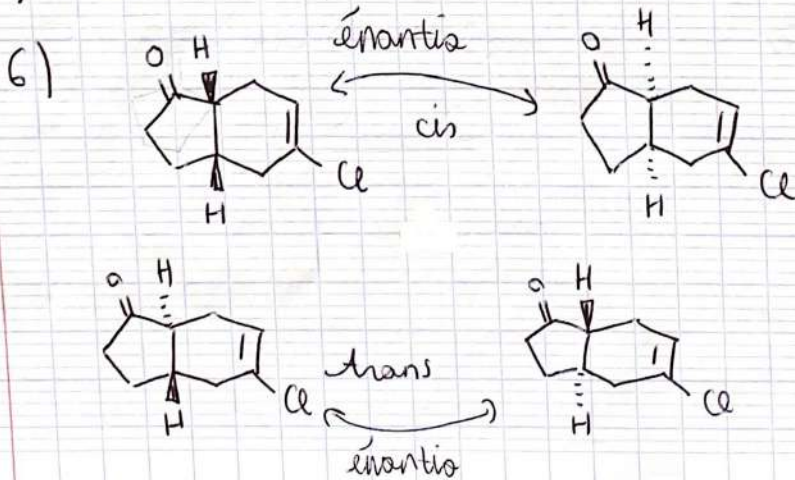
il y a donc $2^3 - 1 = 7$ stéréoisomères de configuration de l'épi-isomère



A priori, l'isomère trans est plus stable car le H_2 est plus accessible si les substituants volumineux sont situés du même côté.

Ainsi, dès qu'on se place en milieu acide ou basique E peut facilement se transformer en F. Or, il n'y a que E qui soit odorant ce qui pose problème pour la parfumerie.

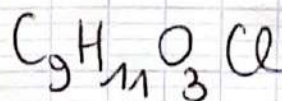
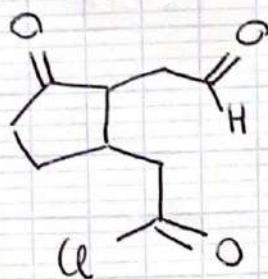
5) 2-chlorobut-1,3-diène



la solution obtenue ne possède pas d'activité optique car chaque couple d'énantiomères est obtenu en proportion racémique (50-50)

7)

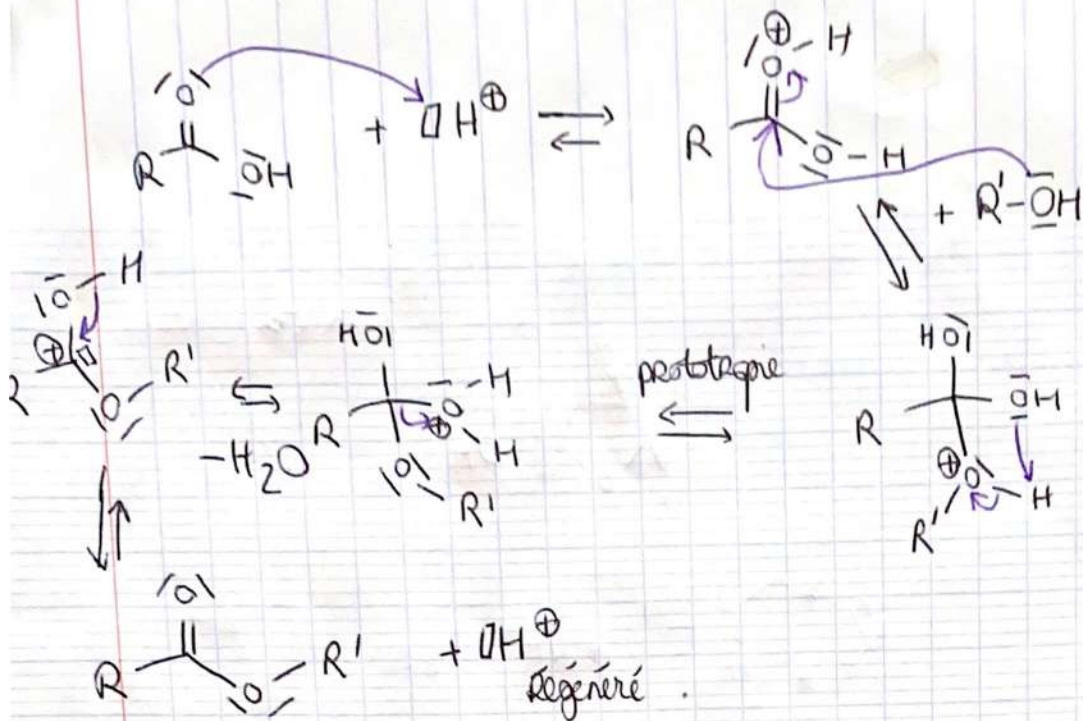
I:



8) MeOH, NEt_3

9) Pour transformer un acide carboxylique en éster on peut faire une estérification de Fisher.
Pour cela, on se place en milieu acide en présence d'un alcool avec un Dean-Stark pour déplacer l'équilibre dans le sens direct. On peut également chauffer pour augmenter la vitesse de réaction.

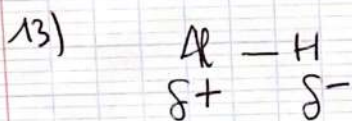
On peut utiliser du toluène comme solvant



10) $n = 0,75 \times 0,64 \times 0,88 = 42\%$

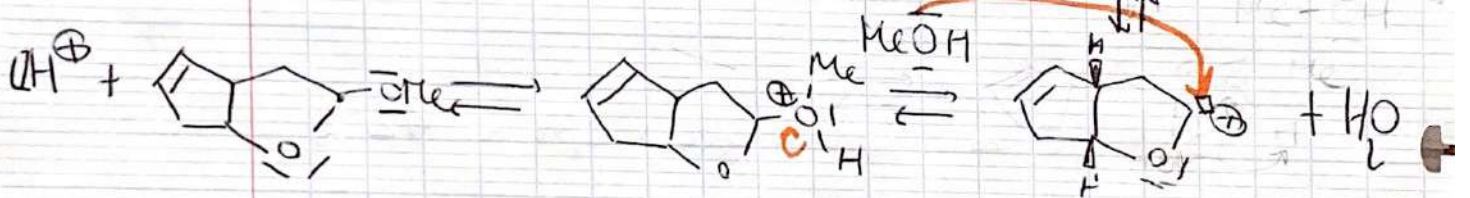
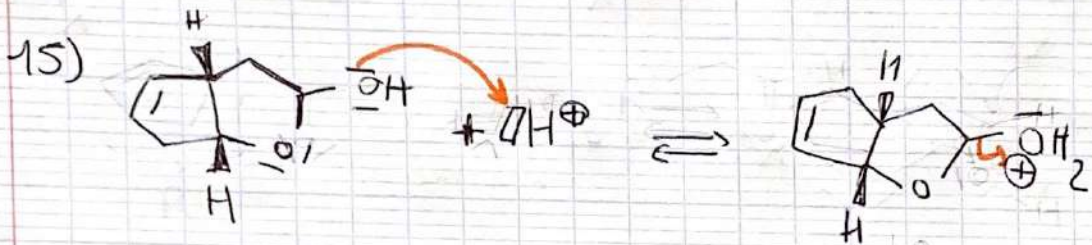
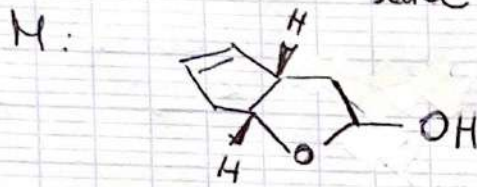
11) Moins d'étapes = moins de perte globale
 moins cher = meilleur rendement
 (moins de risques également)

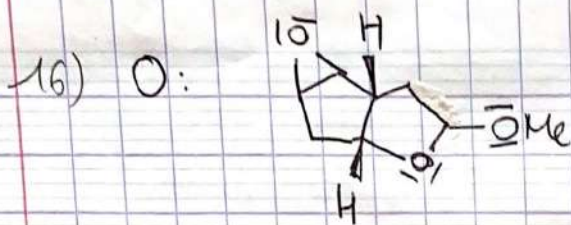
12) On forme un mélange racémique. Si on ne souhaite qu'un seul énantiomère il faudra les séparer ce qui n'est jamais trivial car mêmes propriétés ψ - χ



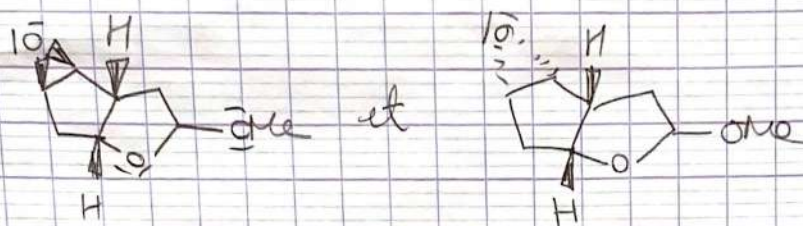
Le DIBAL-H est un donneur d'hydruure (réducteur)

14) DIBAL-H réduit les esters en aldéhydes puis une hémiacétalisation se produit

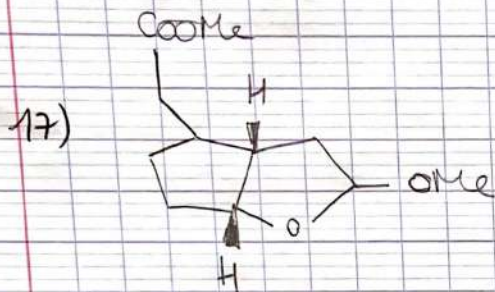




La fonction formée est une fonction époxyde
 on peut former 2 stéréoisomères :



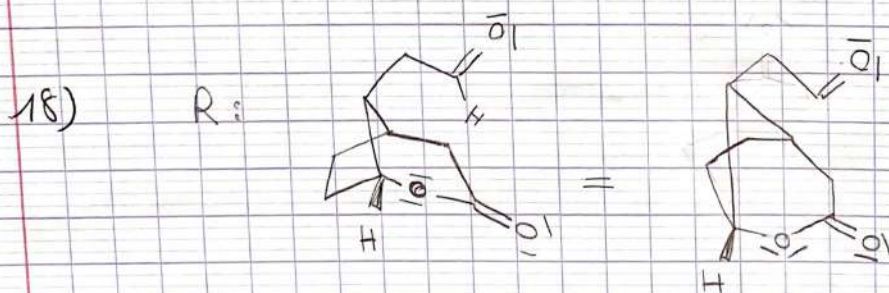
ce sont des diastéréoisomères.



Réduction d'un alcène en alcane

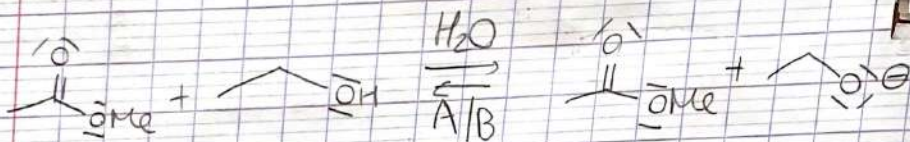
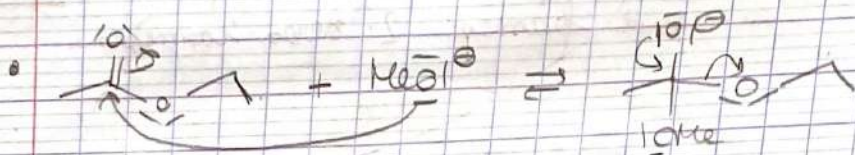
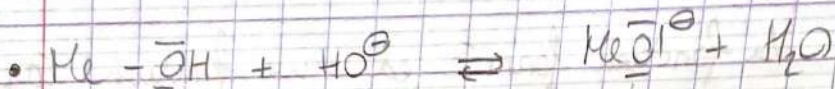
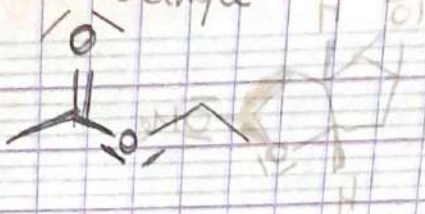
C'est une hydrogénation.

Pour cela, on utilise H₂ sur un
 catalyseur solide comme du palladium sur
 charbon.

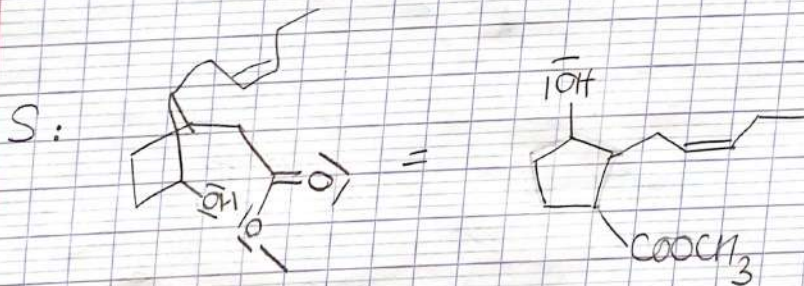


éthanoate d'éthyle

19)

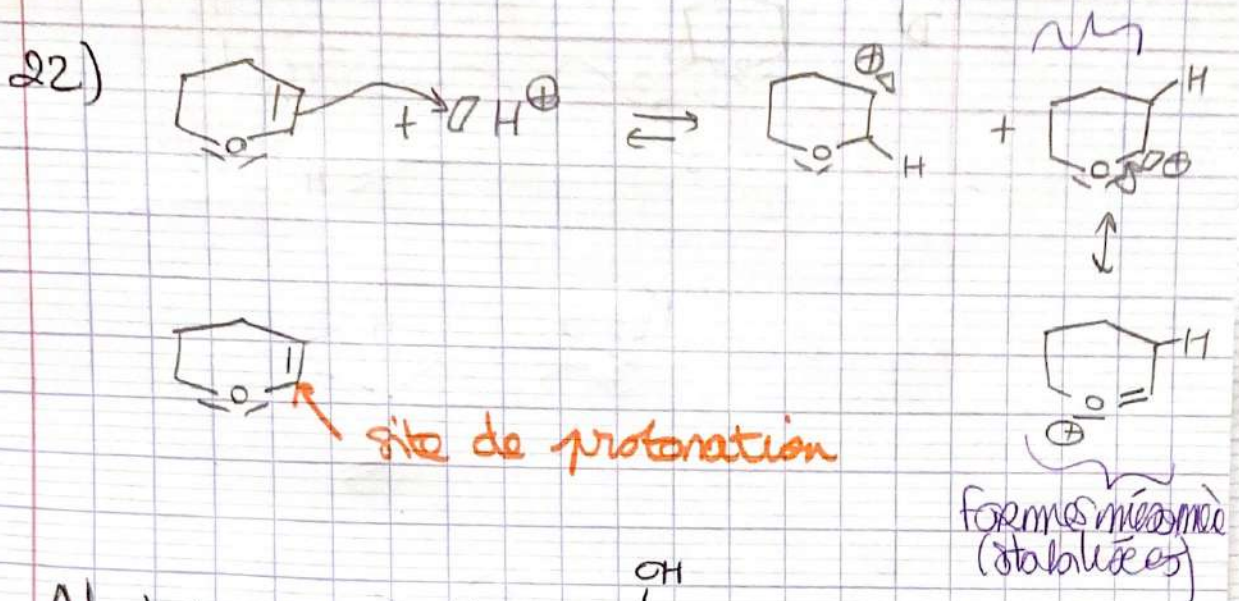


20) Bandes IR: 3500 cm^{-1} , 3000 cm^{-1} , 1738 cm^{-1} , 1654 cm^{-1}

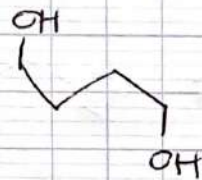


IR: $3500 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{OH}$
 $3000 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{CH}$
 $1738 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{C=O ester}$
 $1654 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{C=C}$

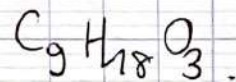
21) Le rendement pour obtenir le produit final est beaucoup plus élevé que pour un synthèse linéaire



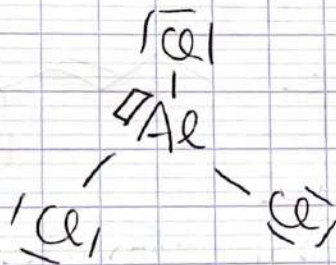
A' : butane - 1,4 - diol



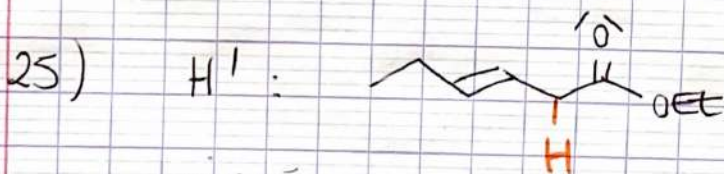
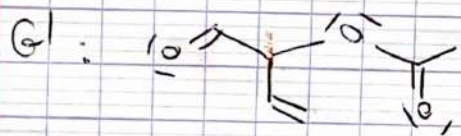
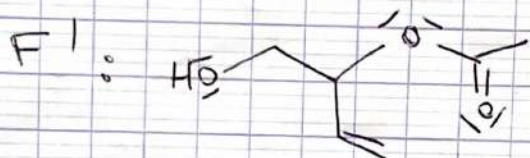
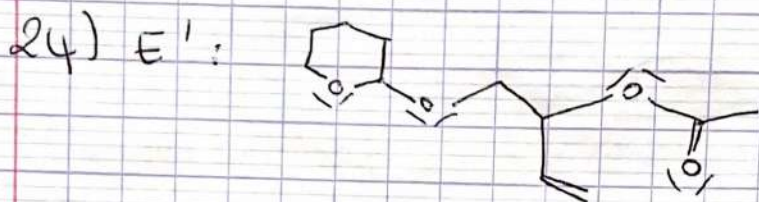
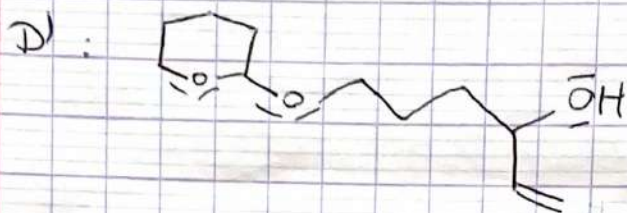
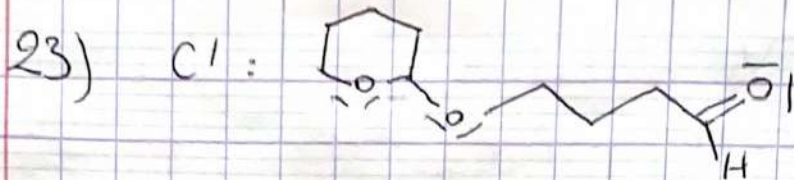
B'



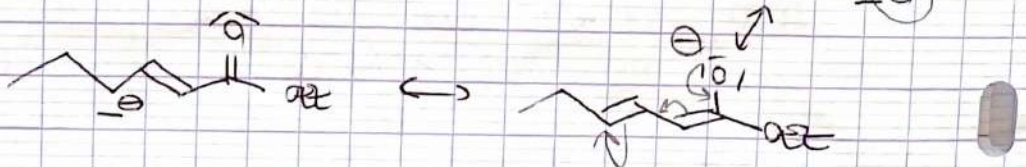
$AlCl_3$:



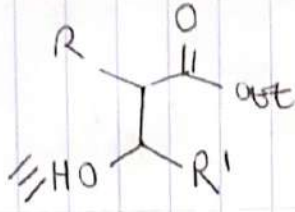
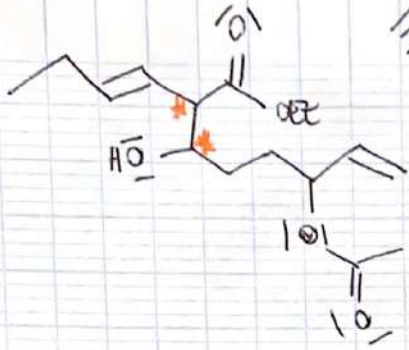
$AlCl_3$ possède une lacune électronique. Il joue le rôle d'Acide de Lewis (accepteur d' e^-)



base conjuguée
 → stabilisée par mésomérie :

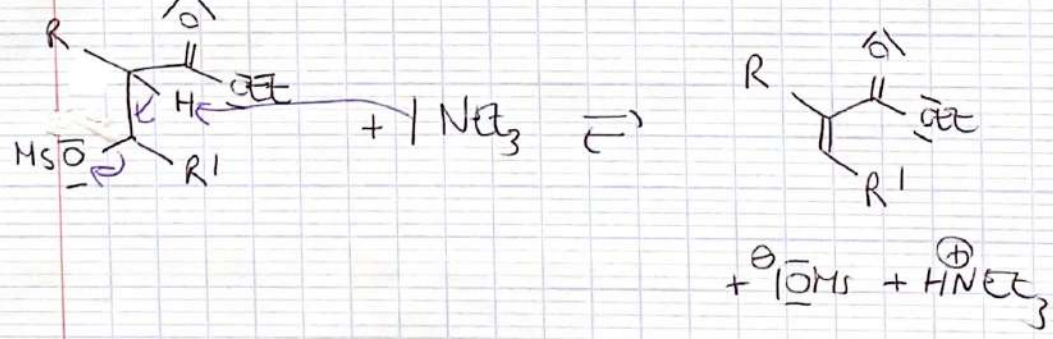
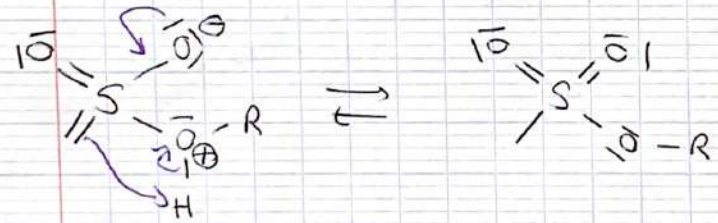
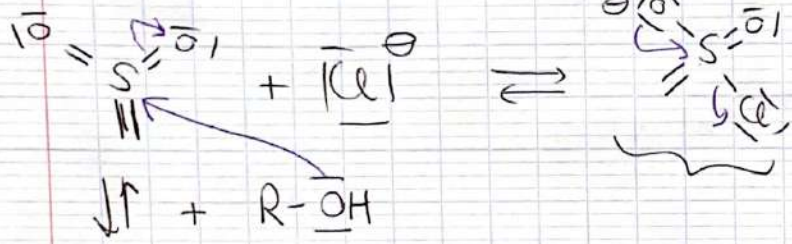
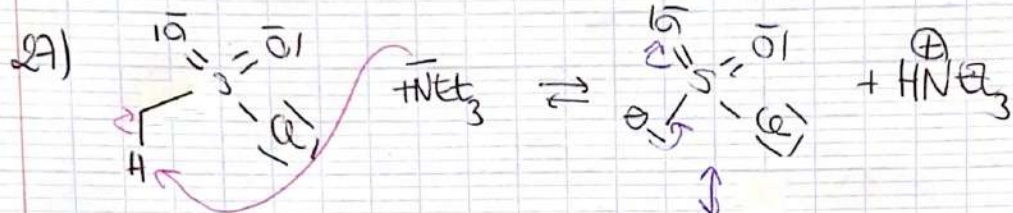


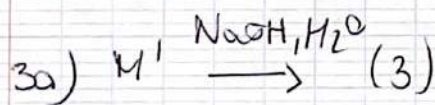
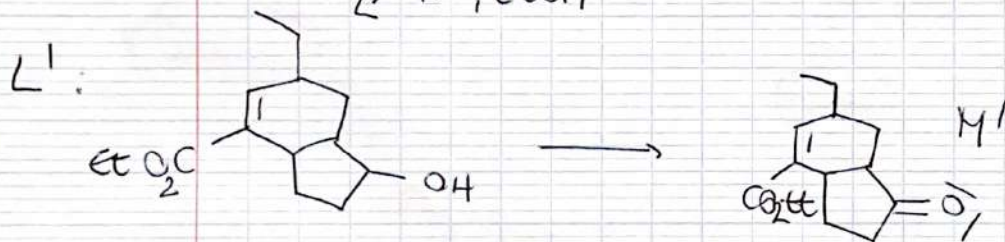
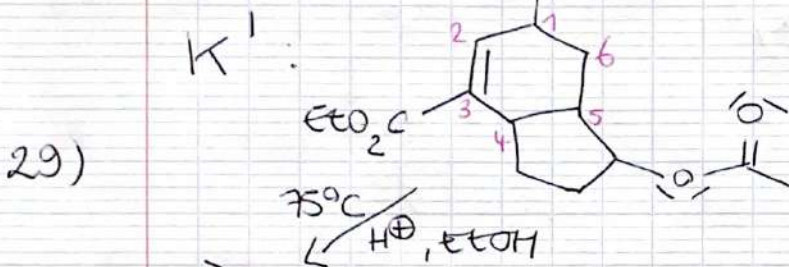
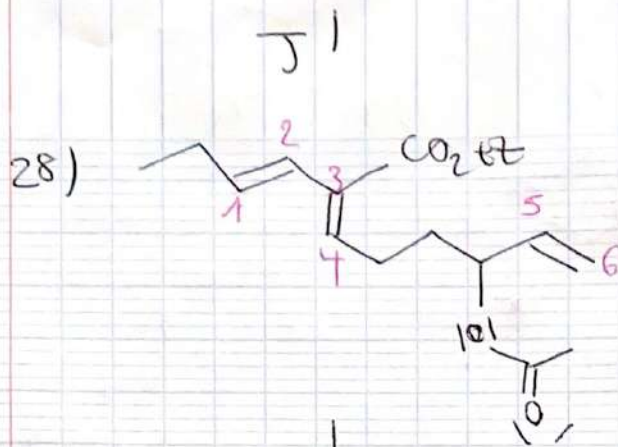
26)



2 nouveaux centres stéréogènes

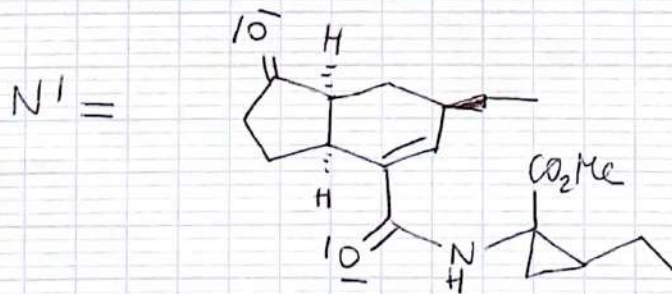
$2^2 = 4$ stéréoisomères possibles





Saponification (en milieu basique)

31) (2^1) = acide aminé
 \rightarrow Fonction la plus nucléophile : Amine



32) bande à 3000 cm^{-1} : $-OH$

1:

