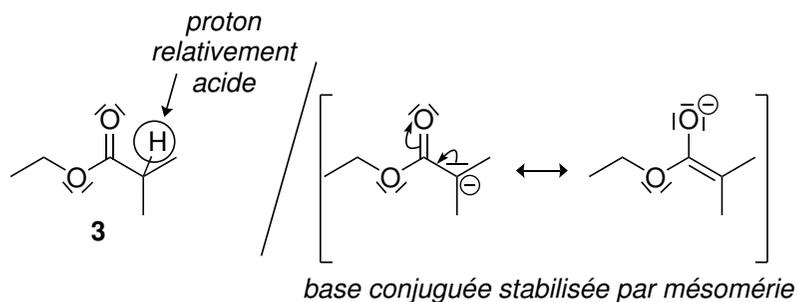


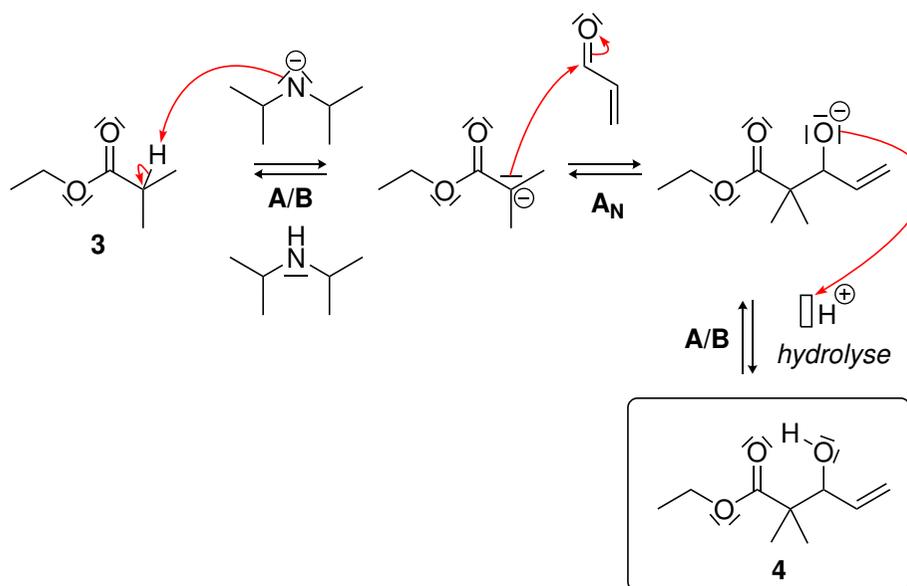
## TD DE RÉVISIONS

## Exercice Rev2.1 - (G2E BCPST 2024)

1. Le proton le plus acide de **3** est en position  $\alpha$  de la double liaison C=O, comme le montrent les formes mésomères suivantes, stabilisant la base conjuguée obtenue :



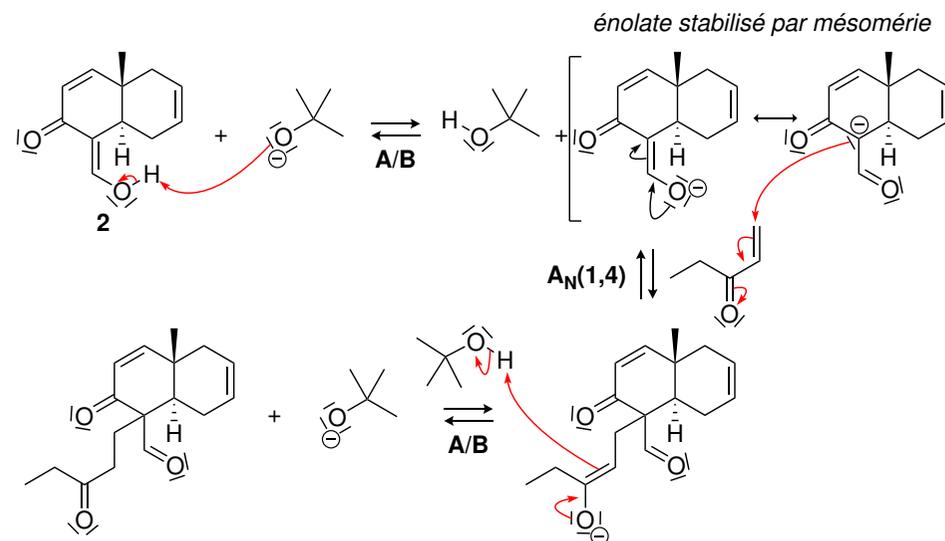
2. Après déprotonation, un énolate est obtenu, se comportant comme un nucléophile et pouvant alors réagir par addition nucléophile sur l'acroléine.



3. Il est nécessaire d'utiliser une base peu nucléophile pour éviter une **addition nucléophile** de la base sur le composé **3** à la place de la réaction acide-base désirée.

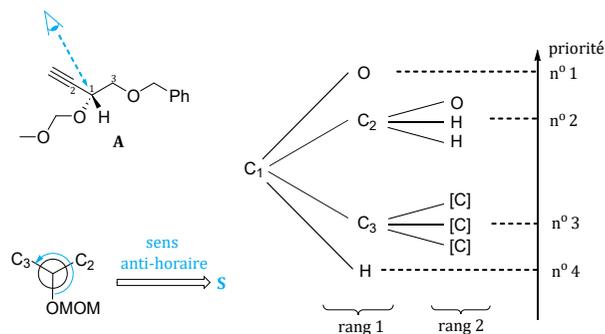
## Exercice Rev2.2 - Cholestérol (Agrégation interne 2024)

1. La molécule de cholestérol possède 9 centres stéréogènes (8 atomes de carbone stéréogènes et une double liaison C=C stéréogène). Ainsi, le nombre maximal de stéréoisomères possibles est de  $2^9$ . Cependant, la double liaison C=C est intracyclique, donc son stéréodescripteur est fixé par ce cycle. Cela donne donc  $2^8$  stéréoisomères de configuration.
2. Il s'agit d'une réaction de MICHAEL. La molécule **3** est un accepteur de MICHAEL c'est-à-dire un électrophile (2 centres électrophiles) et la molécule **2** est un donneur de MICHAEL (nucléophile une fois déprotoné, car énolisable). La base utilisée est une base relativement forte, mais pas assez pour déprotonner quantitativement l'énol. Il faut que le proton soit restitué à la fin de la réaction (voir mécanisme).
3. Mécanisme :

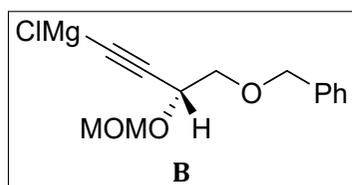


## Exercice Rev2.3 - Étape d'une synthèse de l'eldanolide

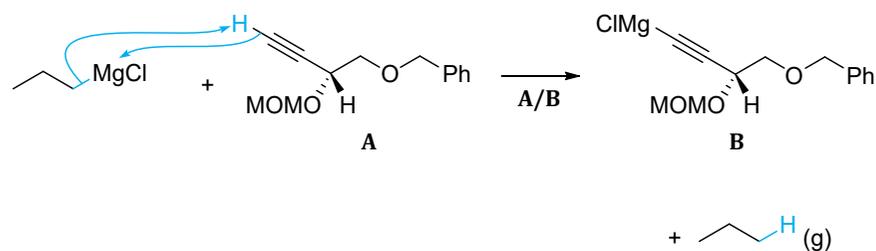
1. La molécule **A** n'est pas superposable à son image par un miroir plan. Elle est donc **chirale**. Pour déterminer le descripteur stéréochimique, les règles de CAHN, INGOLD et PRELOG sont utilisées.



2. Le composé **B** a la structure suivante :

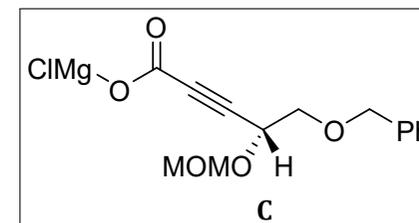


Il est obtenu à partir de **A** par une **réaction acidobasique**. En effet, les organomagnésiens sont également de très bonnes bases (en plus d'être des nucléophiles), dont le  $pK_a$  se situe autour de 45. L'alkyne vrai (alkyne terminal) est **relativement acide** ( $pK_a$  autour de 25), d'où la réaction d'échange de proton.

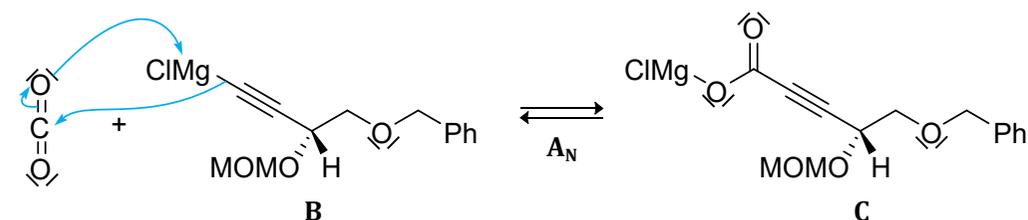


**Remarque :** Exceptionnellement la flèche de réaction est une flèche simple : un gaz s'échappe (le propane) et provoque une rupture d'équilibre.

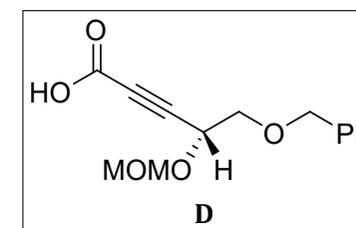
3. Le composé **C** est un carboxylate, c'est-à-dire la base conjuguée d'un acide carboxylique.



Son mécanisme réactionnel consiste en l'addition du nucléophile (l'organomagnésien) sur le dioxyde de carbone.

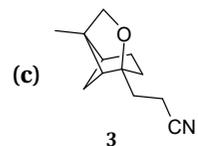
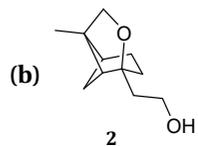


4. L'**acide carboxylique D** est formée par réaction acido-basique.

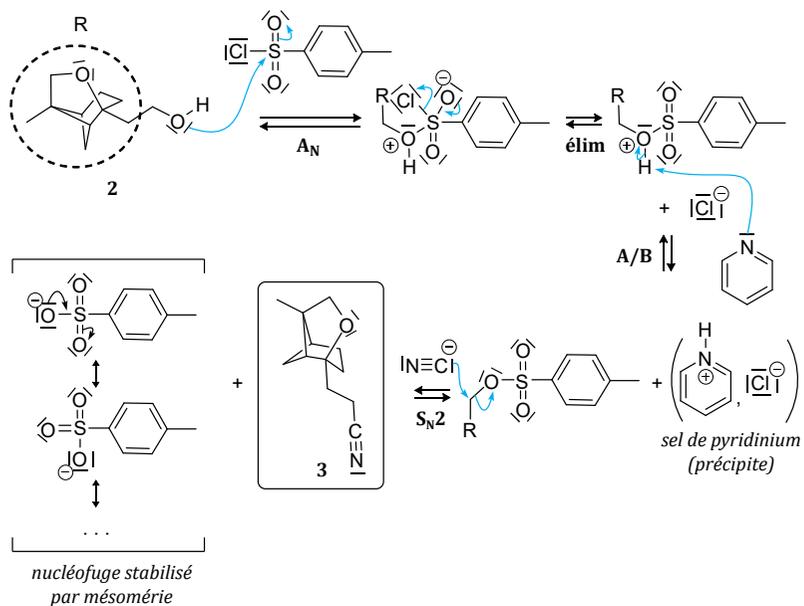


## Exercice Rev2.4 - Synthèse de l'hinésol (e3a PC 2015)

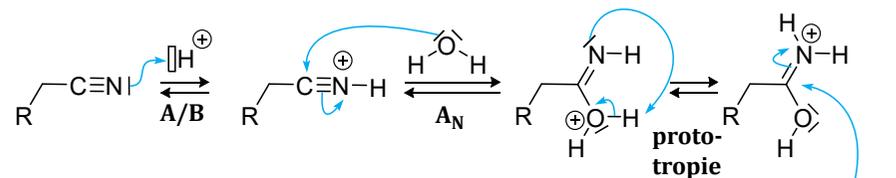
1. (a) Du fait d'une forte différence d'électronégativité entre l'aluminium et l'hydrogène ( $\chi_{Al} < \chi_H$ ), la liaison Al-H est fortement polarisée en faveur de l'hydrogène, d'où le caractère donneur d'hydru.



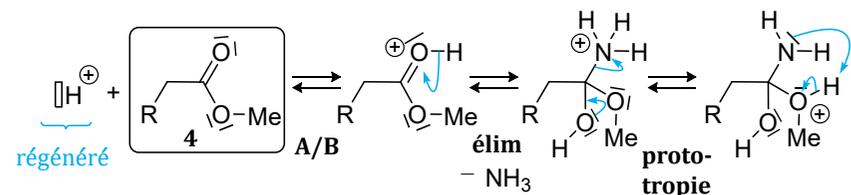
(d) Le mécanisme de la première étape est totalement analogue à celui d'une addition sur un chlorure d'acyle suivie d'une élimination. La deuxième étape est une substitution nucléophile.



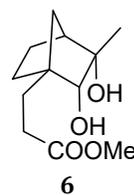
(e) Le rôle de la première étape de la transformation  $2 \rightarrow 3$  est de former un ester sulfonique (R-OTs). Le groupement  $\text{TsO}^-$  étant stabilisé par mésomérie, il est un bien meilleur nucléofuge que  $\text{HO}^-$  : cela permet donc d'exalter l'**électrophilie** du carbone de l'alcool.



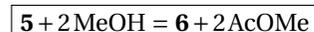
2.



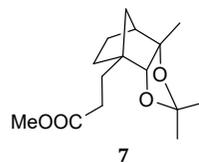
3.



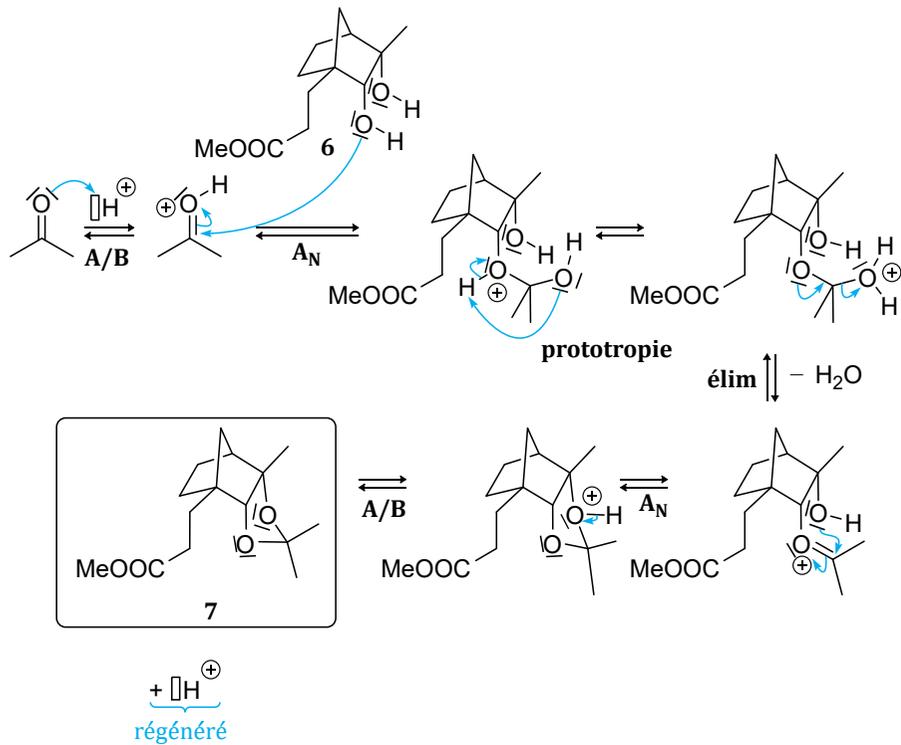
La réaction s'écrit :



4. (a)

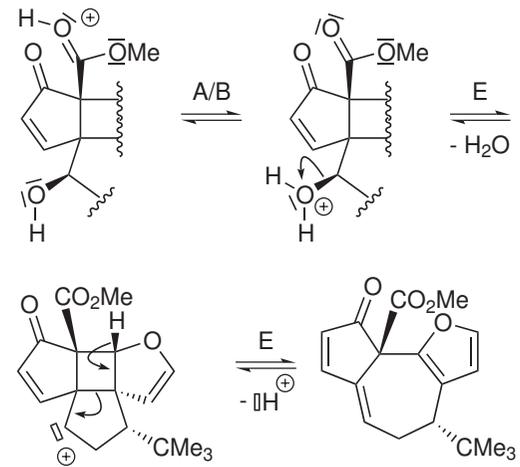
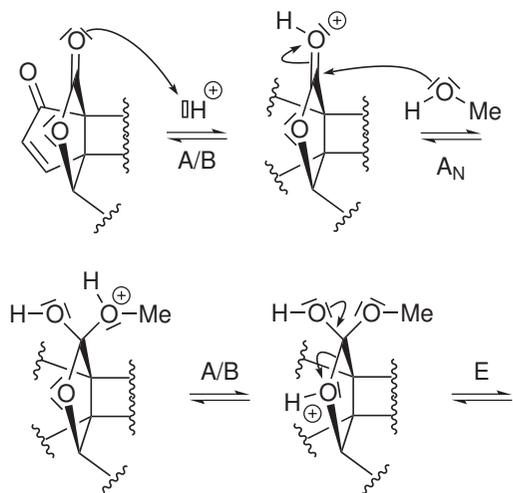


(b)



### Exercice Rev2.5 - Transtéréification

1.



2.

