

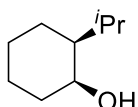
Synthèse Asymétrique – Séance Ex. 1 :

Analyse conformationnelle / Synthèse des alcènes

Certains exercices de cette séance comportent un niveau de difficulté sensiblement plus élevé que les autres. Alors qu'ils sont tous conseillés pour une bonne préparation à l'examen, focalisez-vous sur les exercices prioritaires si le temps à votre disposition vous semble insuffisant.

Exercice 1: Analyse conformationnelle

a)



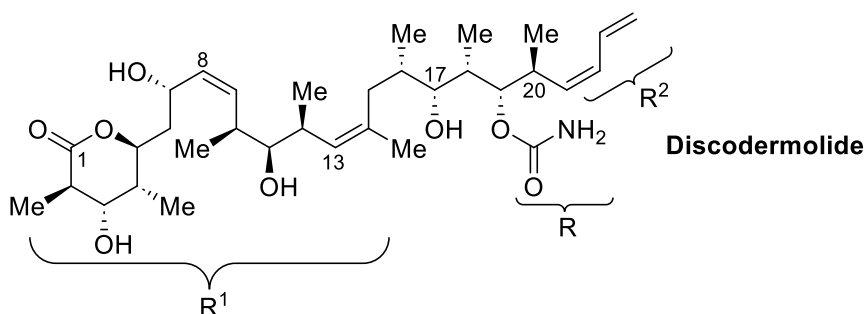
Différence d'énergie entre les conformères: 2.2 Kcal/mol

Valeurs A: *i*Pr: 2.1, OH: 0.6

Dessinez les deux conformères de la molécule et analysez les différences d'énergie par rapport aux valeurs A. Est-ce que vous obtenez le résultat attendu? Expliquez votre résultat. (**Exercice Prioritaire**)

b) Proposez une structure en 3 dimensions pour la partie C16-C20 de la discodermolide.

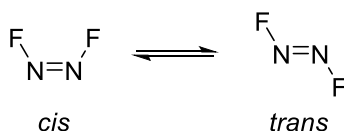
Aide: Le fragment à considérer est une chaîne alkylque à 6 chaînons. Quel type d'interaction déstabilisant caractérise les alcanes à 5 ou plus C? Sur la base de cela, analysez les conformations possibles et individuez la plus stable. (**Exercice difficile! A faire si le temps le permet**).



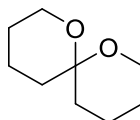
Exercice 2: Effets stéréoélectroniques

a) Proposez une structure tridimensionnelle pour le polyéthylène glycol. Pour l'analyse de la stérique, utilisez des projections appropriées. Pour l'analyse de l'électronique, décrivez les interactions importantes entre orbitales des points de vue stéréo et énergétique. (**Exercice prioritaire**)

b) Le composé ci-dessous peut isomériser entre les géométries trans et cis. La différence d'énergie entre les deux isomères est de 3 Kcal/mol. Quel est l'isomère le plus stable? Justifier votre réponse. (**Exercice prioritaire**)

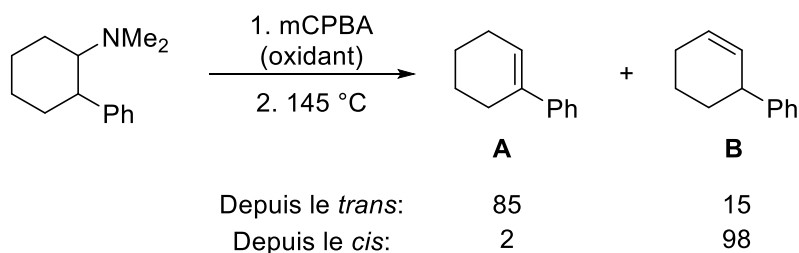


c) (**Exercice difficile!! A faire si le temps le permet**)



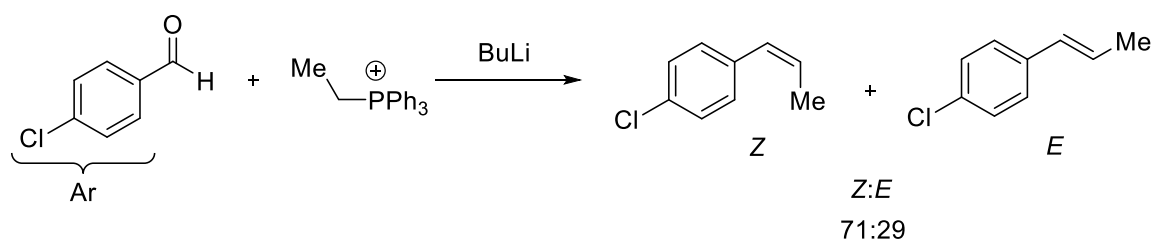
Les acétals bicycliques sont fréquemment rencontrés dans les substances naturelles bioactives, et sont essentiels pour leur donner une structure plus rigide. Analyser toutes les conformations possibles de l'acétale dessiné. Quelles sont les conformations les plus stables? Essayer de donner une estimation des différences d'énergie en utilisant les valeurs données dans le script, chapitres 3.3 et 3.4.

Exercice 3: Synthèse des alcènes



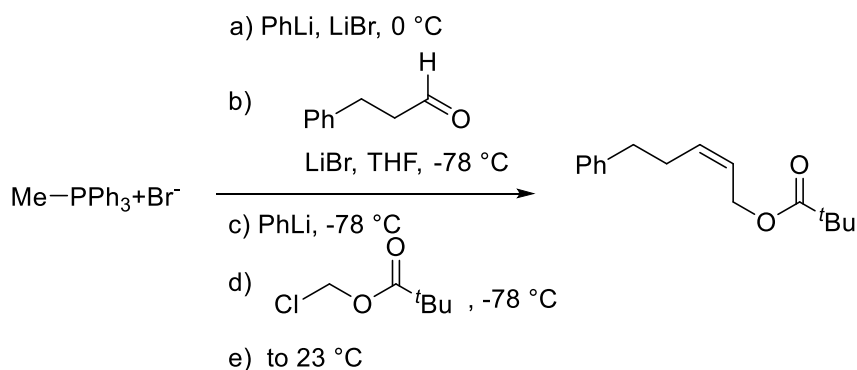
- a) Analyser la réactivité des produits de départ et proposez un mécanisme sans considération de stéréochimie
 b) Rationalisez la sélectivité observée en comparant les états de transition possible pour la réaction. Décrivez les interactions importantes pour justifier la sélectivité. (**Exercice prioritaire**)

Exercice 4: Synthèse des alcènes



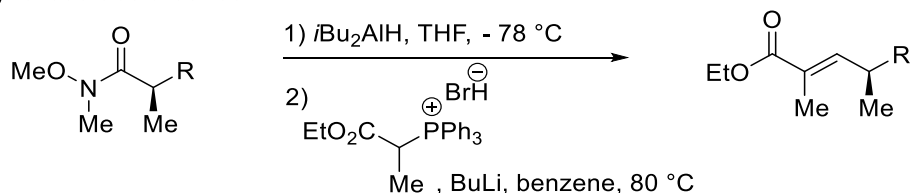
- a) Analyser la réactivité des produits de départ et donnez un mécanisme détaillé sans considérer la stéréochimie.
 b) Rationalisez la sélectivité observée en comparant les états de transition possible pour la réaction. Décrivez les interactions importantes pour justifier la sélectivité. (**Exercice prioritaire**)

Exercice 5: Synthèse des alcènes



- a) Proposez un mécanisme détaillé pour cette réaction sans considérer la stéréochimie. (**Exercice prioritaire**)
 b) Discutez les problèmes de stéréosélectivité en utilisant des modèles en 3 dimensions appropriés pour les états de transition. (**Exercice difficile!!! A faire si le temps le permet**)

Exercice 6: Synthèse des alcènes



- a) Proposez un mécanisme détaillé pour la réaction sans considération de stéréosélectivité.
 b) Discutez les problèmes de stéréosélectivité en utilisant des modèles en 3 dimensions appropriés pour les états de transitions conduisant au produit observé et au(x) autre(s) produits possibles. (**Exercice prioritaire**)