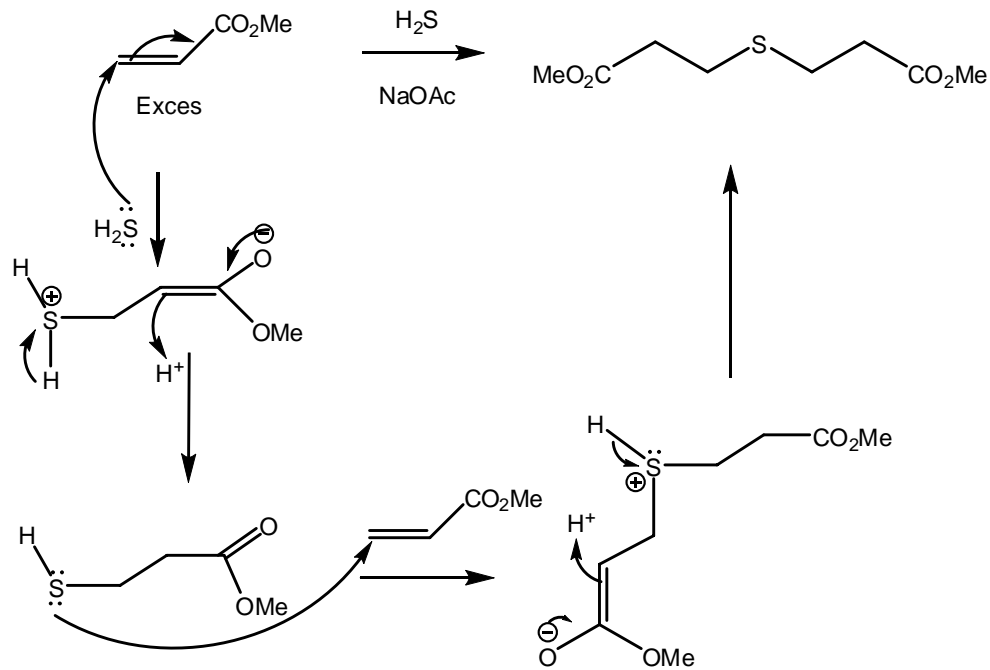


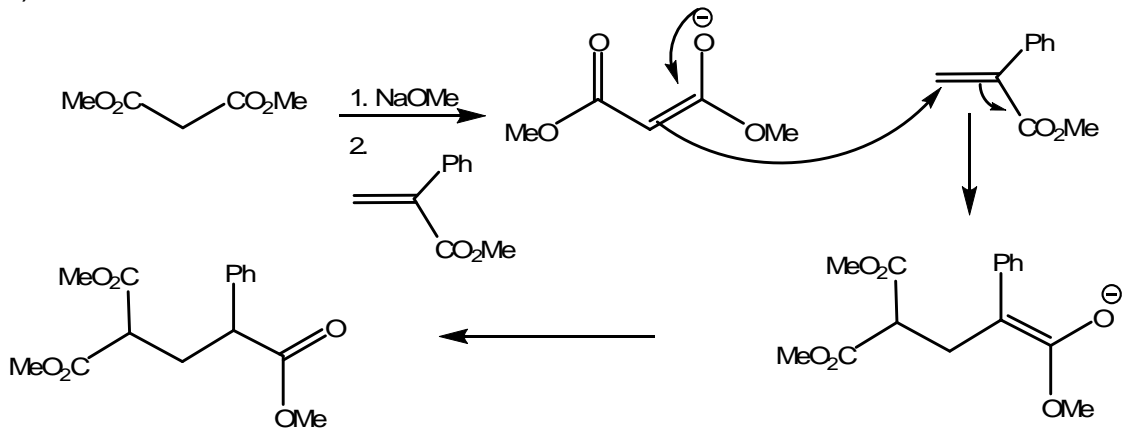
Réponses DGD 3

Problème 1.

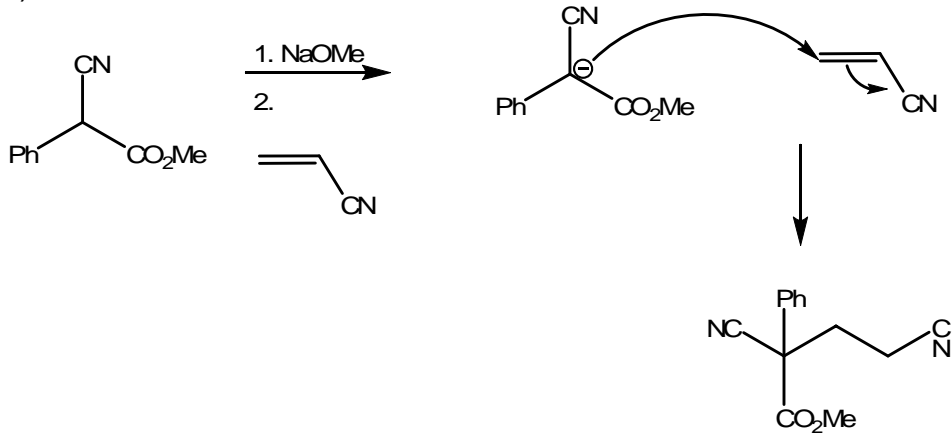
a) Le sulfure d'hydrogène est un nucléophile mou qui s'additionne en 1,4. Comme il est utilisé en défaut, l'excès d'acrylate de méthyle réagit sur le thiol nouvellement formé pour donner un thio-éther.



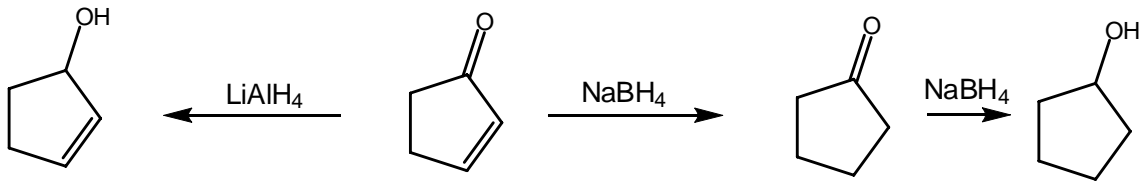
b)



c)



d)

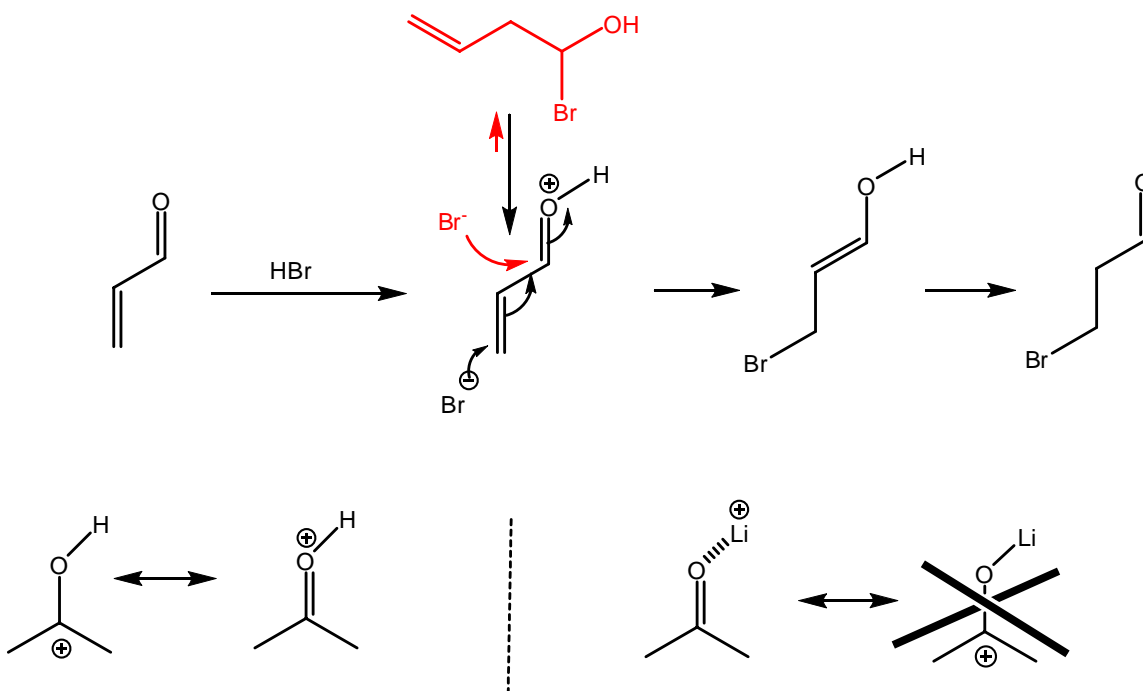


Pour cette réaction, l'aluminohydruide de lithium est considéré comme dur alors que le borohydruide de sodium est considéré comme mou (selon les tables de dureté des acides et des bases). Ce qui est surprenant c'est que l'aluminium est plus gros que le bore, il devrait donc être plus mou.

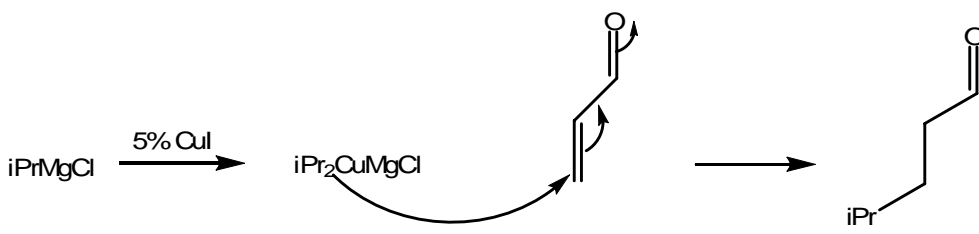
D'autres paramètres interviennent dans cette réaction comme :

- le type de cation : le lithium dans LiAlH_4 active le carbonyle par complexation sur l'oxygène, ce qui n'est pas le cas du sodium. Si LiBH_4 avait été utilisé, on aurait obtenu le même produit qu'avec LiAlH_4 .
- la conformation de l'énone : lorsqu'on fait réagir la cyclohexenone avec NaBH_4 , on forme un mélange 60/40 de produit 1,2/1,4.

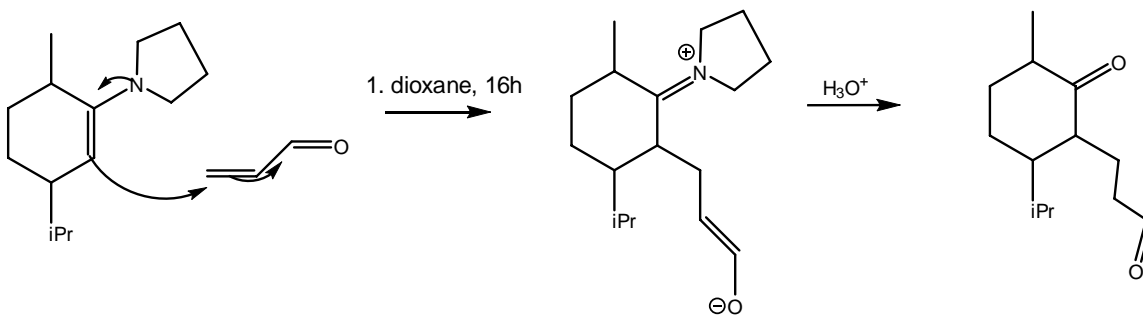
e) Ici, le carbonyle est activé par protonation. Le bromure peut donc s'additionner en 1,4. Il peut également s'additionner en 1,2 mais le produit obtenu est instable et se décompose immédiatement en produits de départ.



f) En présence d'une quantité catalytique de cuivre +I, on forme *in situ* un cuprate (ou un organocuivre) qui s'additionne en 1,4 sur les systèmes conjugués.

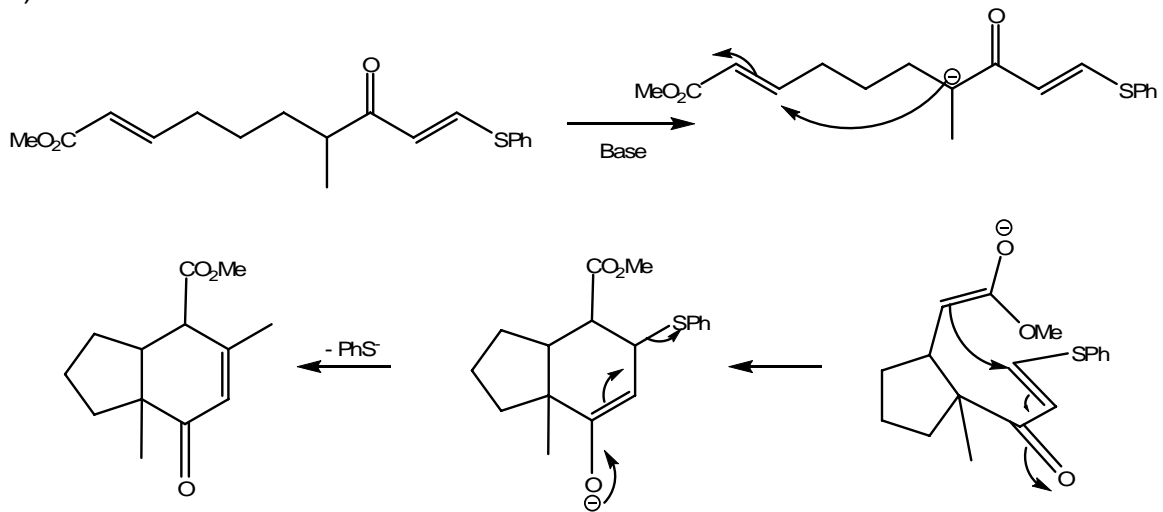


g)



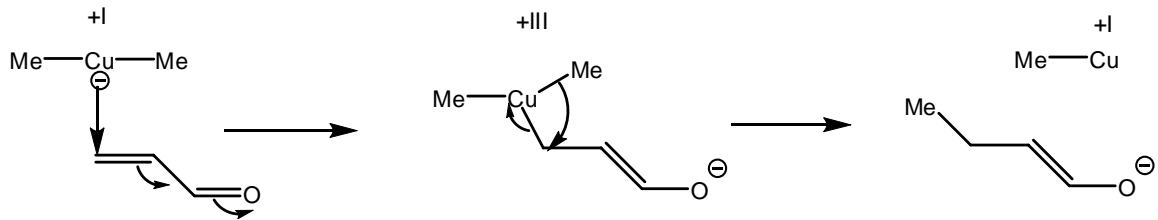
Les énamines réagissent comme des énolates et s'additionnent en 1,4.

h)



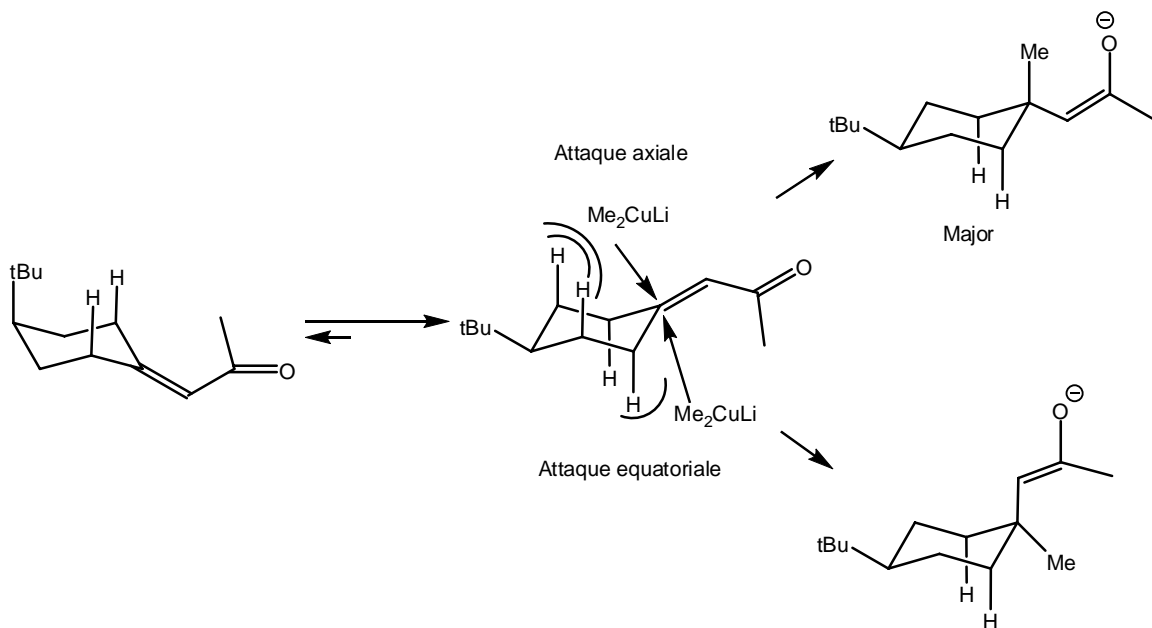
Problème 2.

Précision sur les organocuprates.



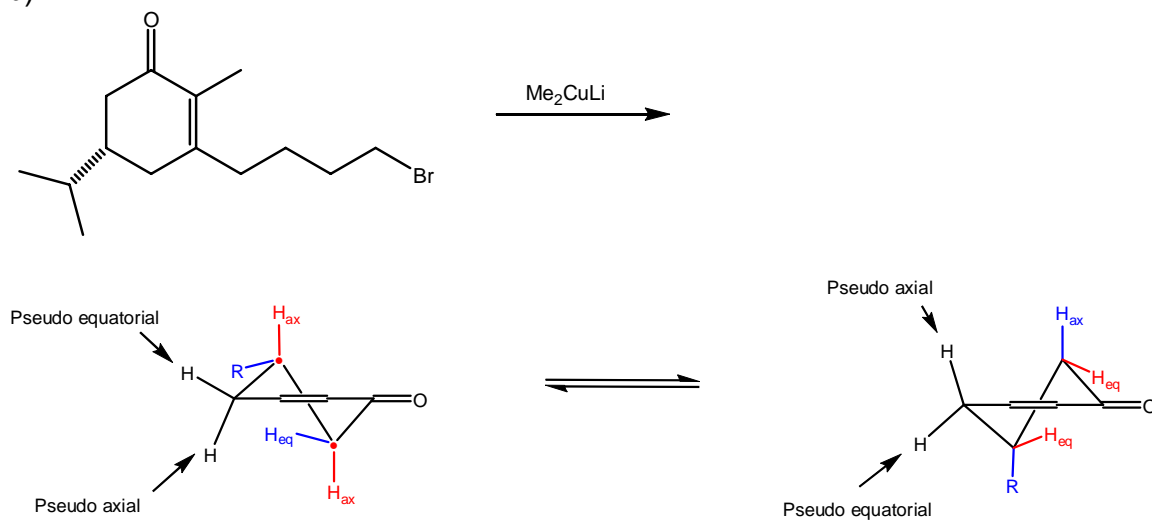
Lorsqu'un organocuprate s'additionne sur la double liaison, c'est en fait le cuivre qui s'additionne : il passe ainsi du degré d'oxydation +I à +III. Cette réaction s'appelle une addition oxydante. L'un des deux méthyles va alors migrer du cuivre vers le carbone de la liaison C-Cu : cette dernière liaison est cassée et le cuivre repasse à l'état d'oxydation +I. Cette réaction s'appelle un élimination réductrice.

Cette séquence addition oxydante / élimination réductrice est très courante dans la chimie organique des métaux de transition et en particulier avec le Palladium. Ainsi les cuprates sont considérés comme des réactifs volumineux.

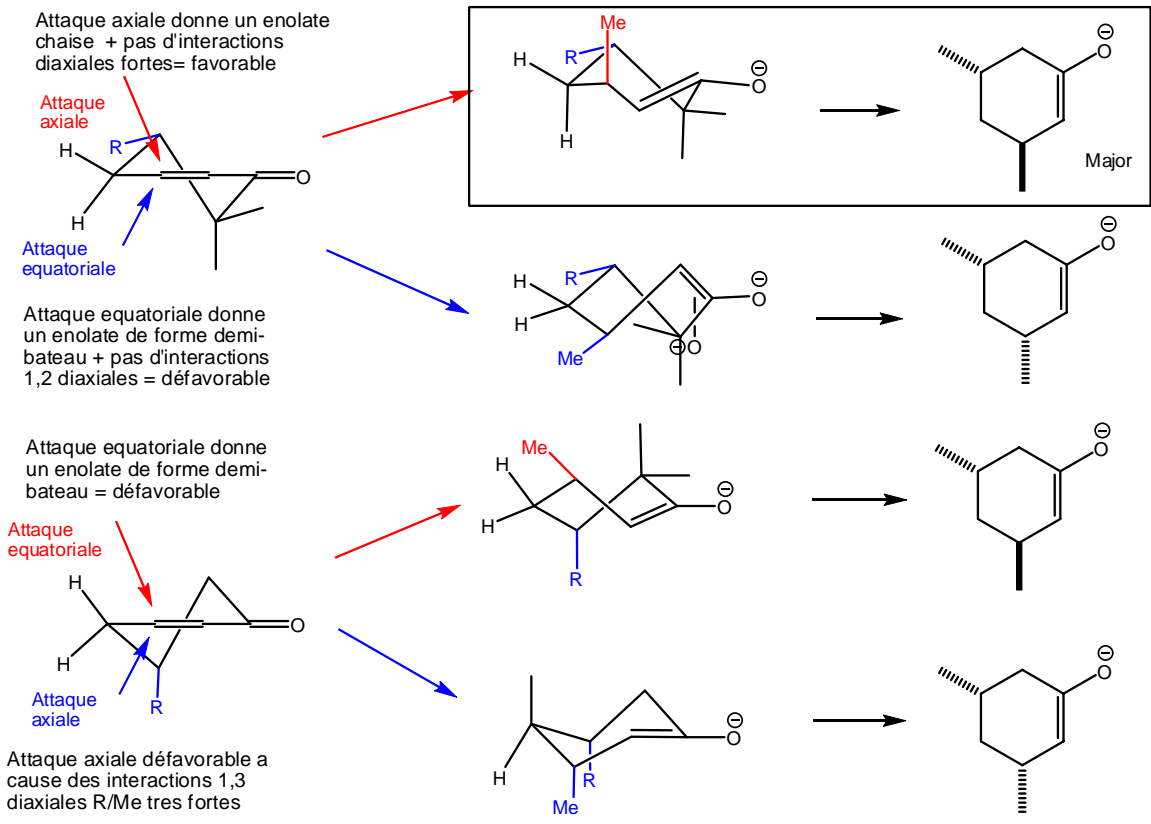


Dans cet exemple, le cuprate va attaquer l'énone avec un angle de 104° (angle de Bürgi-Dunitz). Dans ce cas-là, les interactions 1,3-diaxiales sont bien plus fortes dans l'attaque axiale que les interactions 1,2 lors de l'attaque équatoriale. Un autre mécanisme a également été mis en évidence mais il est bien plus complexe (transfert monoélectronique et formation d'un radical anion).

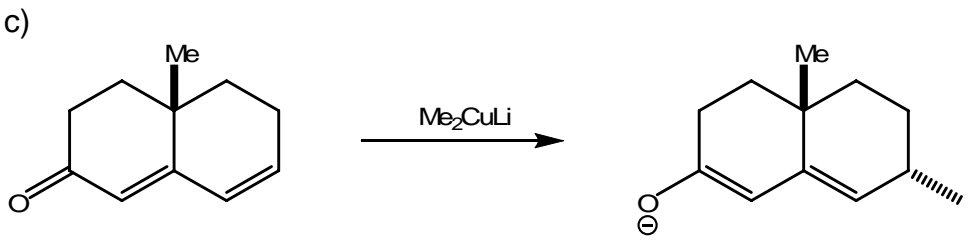
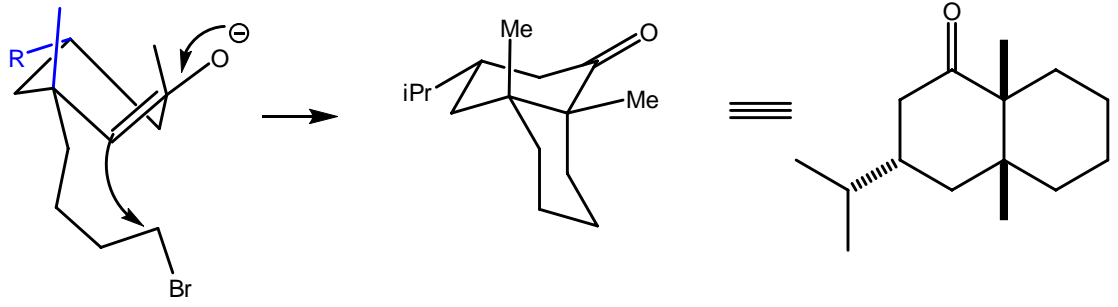
b)



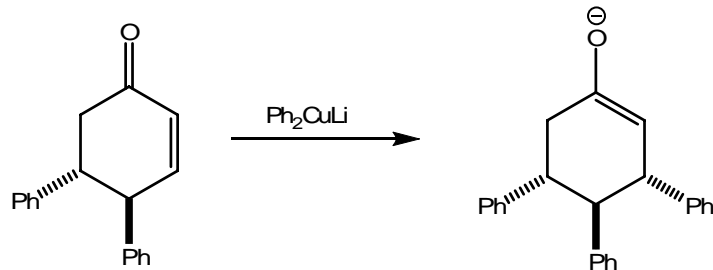
Les deux demi-chaînes sont présentes dans une proportion de presque 1/1. Toutefois, pour chacune des deux conformations, deux attaques sont possibles : une équatoriale, une axiale. L'attaque la plus favorable est celle qui forme l'énolate dans l'état de transition le plus bas en énergie et celle qui est la moins perturbée par les interactions d'origines stériques.



Fin de la synthèse : l'énolate attaque le bromure (Sn2) de manière intramoléculaire pour former un nouveau cycle.

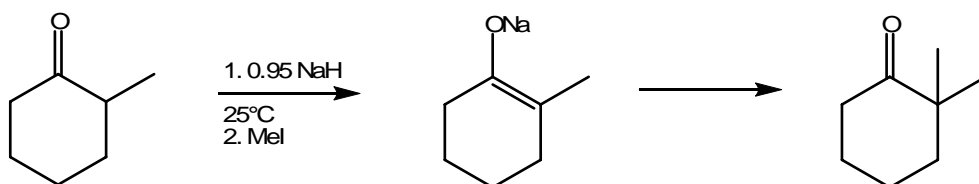


d)

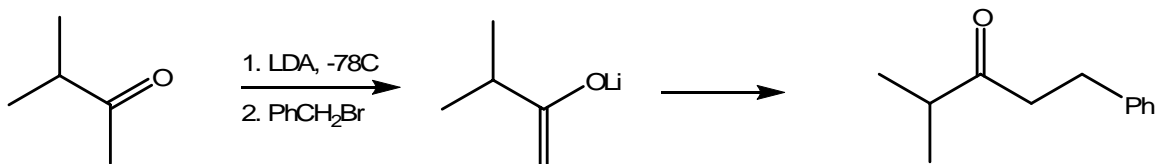


Problème 3 :

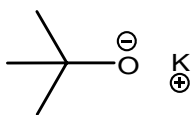
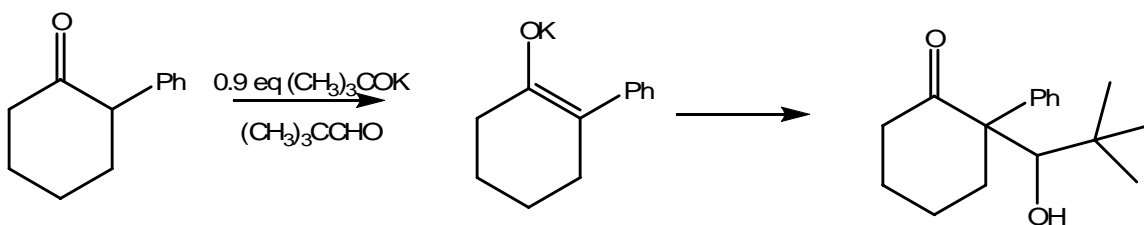
a) La base est en défaut et la température est "élevée" ($\gg -78^\circ\text{C}$) : formation de l'énolate thermodynamique.



b) Ici il s'agit d'une base forte à basse température : formation de l'énolate cinétique.

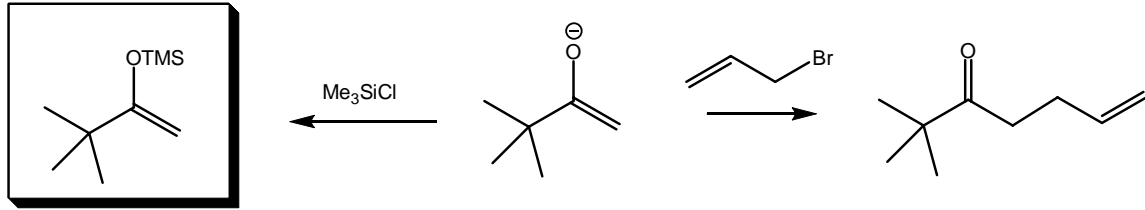


c) Le tert-butoxyde de potassium est une base faible, utilisée en quantité sub-stœchiométrique (= en défaut). La déprotonation est alors réversible.



Base faible, encombrée
soluble dans les solvants organiques
comme le THF

d) Dans le cas suivant, les deux réactifs ne réagissent pas pareil avec l'énolate. Le chlorure de silyle réagit avec l'oxygène (O-silylation), par contre le bromure d'allyle réagit sur le carbone (C-alkylation).



Ether d'enol silylé : peut encore réagir avec un électrophile

Sur un énolate, l'oxygène est une base dure tandis que le carbone est une base mole. L'oxy-anion réagit avec des électrophiles durs comme les chlorures de silylés. On obtient alors un éther d'énol silylé, qui peut réagir un autre électrophile mou de la même façon qu'un énolate. Par contre avec un acide mou comme le bromure d'allyle réagit avec le carbone de la double liaison.

e)

