

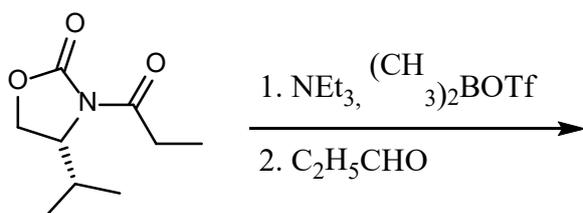


Nom :

Prénom :

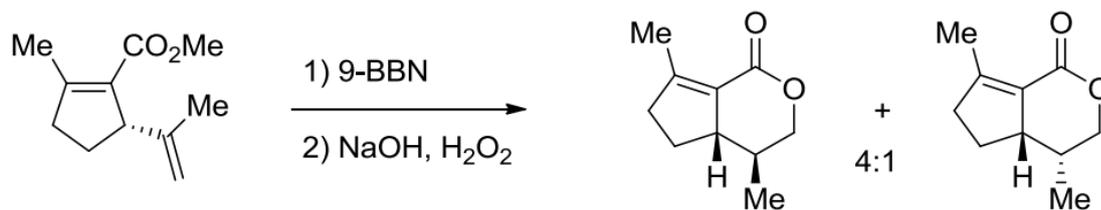
EXAMEN DE : Synthèse Asymétrique

Exercice 1 (6 points)



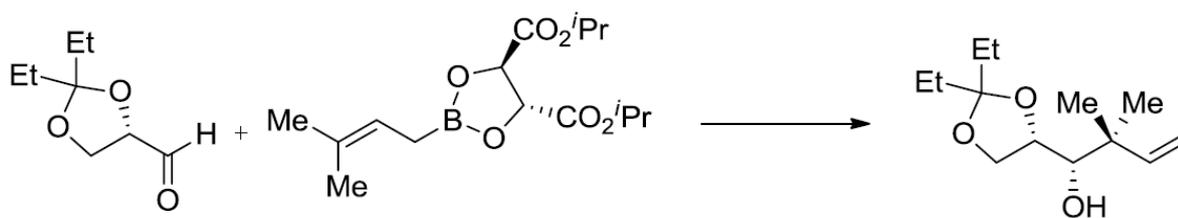
- Proposer un mécanisme réactionnel détaillé pour la réaction suivante ?
- Discutez la stéréosélectivité de cette réaction ?

Exercice 2 (7 points)



- Proposez un mécanisme détaillé pour la réaction, sans considérer la stéréochimie ?
- Expliquer la sélectivité observée (régiosélectivité et diastéréosélectivité) en utilisant des modèles en 3 dimensions ?
- Quel aurait pu être le résultat en utilisant BH₃ à la place de 9-BBN ? justifiez votre réponse ?

Exercice 3 (7 points)



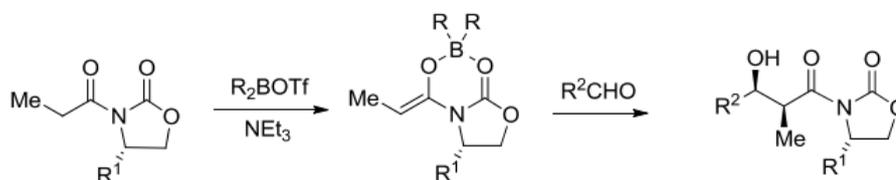
- Proposez un mécanisme détaillé pour la réaction, sans considérer la stéréochimie ?
- Discutez les problèmes de sélectivité ? Justifiez votre réponse en comparant les différentes possibilités pour les états de transition ?
- Quel aurait été le résultat avec allymétaux Z/E ?

Exercice 1 (6points) chapitre 2 page 9

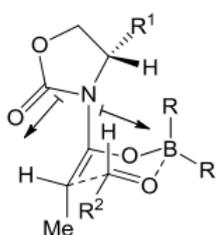
Réactions aldoliques avec des auxiliaires chiraux Evans Syn aldol

La réaction d'Evans pour donner le produit Syn-aldol des propionates est l'une des meilleures méthodes pour synthétiser ce genre de structure. Un énolate de bore est d'abord formé par la méthode de la « soft enolization ». Comme l'acide de Lewis utilisé n'a que deux positions de coordination libres, il est nécessaire de relâcher l'auxiliaire chiral pour activer l'aldéhyde et former l'état de transition de Zimmermann- Traxler. Dans ce cas, le groupe carbonyle de l'oxazolidinone pivote pour compenser les dipôles dans le substrat. Finalement, l'aldéhyde approche l'énolate par la face opposée au groupe R^1 de l'oxazolidinone. La stéréochimie relative est déterminée par la géométrie de l'énolate et par la position pseudo-équatoriale du groupe R^2 , la stéréochimie absolue est déterminée par l'auxiliaire chiral. Celle-ci est opposée à celle observée lors des alkylations.

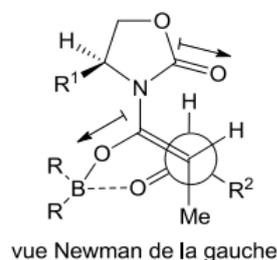
Evans Syn Aldol



Etat de transition



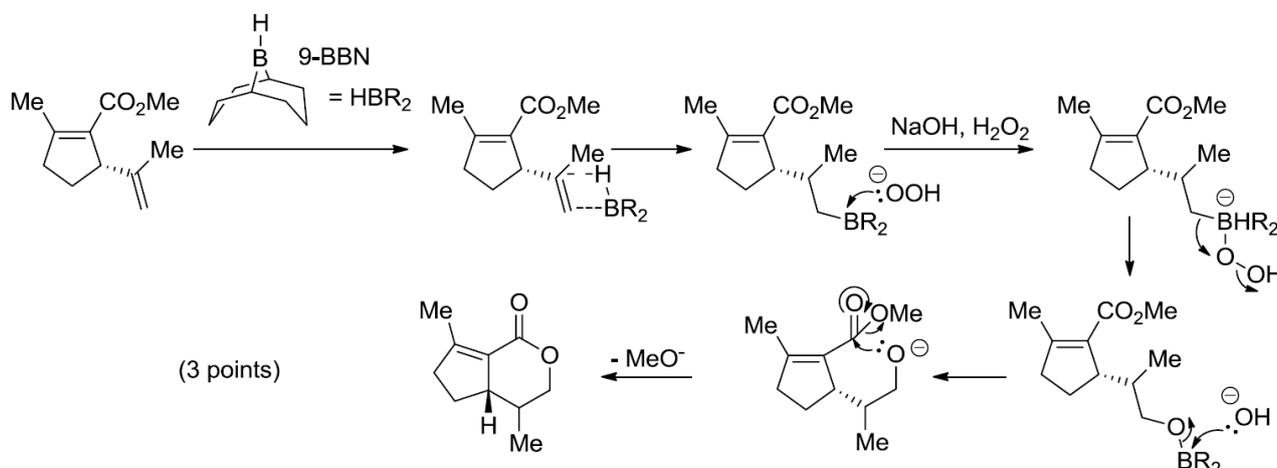
- Chaise
- Minimiser les dipôles
- Aldéhyde opposé à R^1



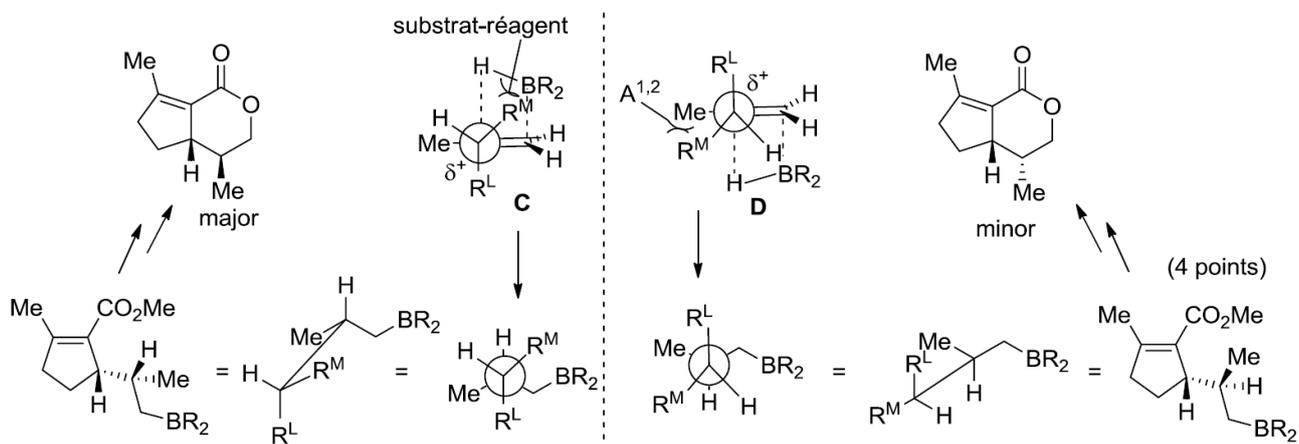
vue Newman de la gauche

Exercice 2 (7 points) TD série 1 Exercice 5

1.



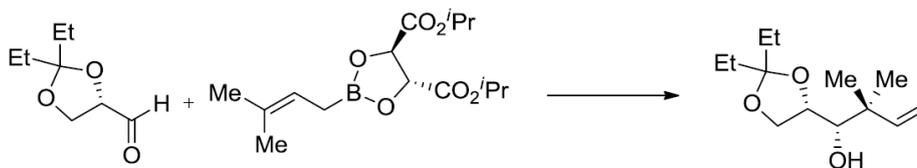
2.



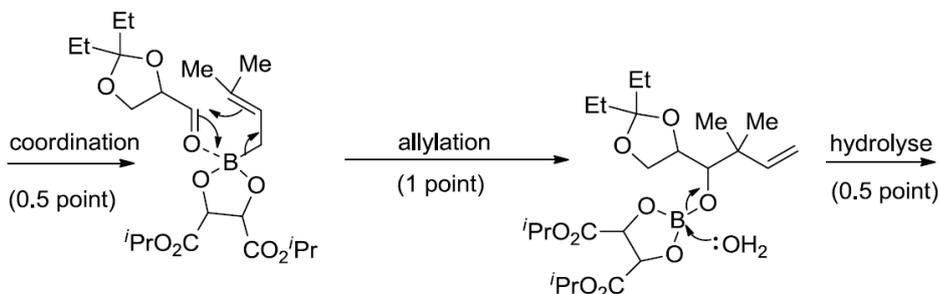
3.

Comme BH_3 est nettement plus petit que 9-BBN, les interactions substrat-réagent sont moins importantes. L'état de transition C deviendrait donc encore plus favorisé et une meilleure sélectivité pourrait être obtenue.

Exercice 3 (7 points) chapitre 3 page 6



a) Proposez un mécanisme détaillé pour cette réaction sans considération de stéréosélectivité. (2 points)

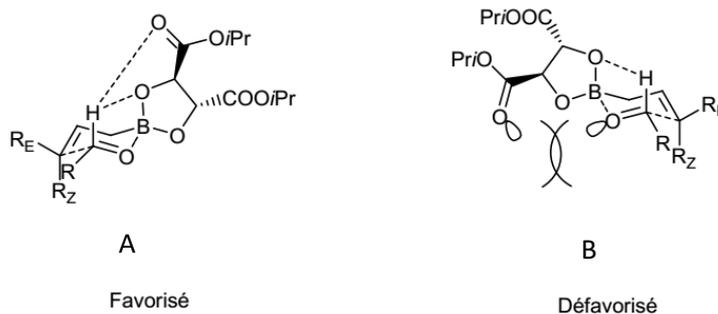


L'allyl borane est un acide de Lewis sur le bore. Il peut donc lier le carbonyle pour activer l'électrophile. La particularité des réactifs allyls est la possibilité d'une attaque intramoléculaire, via un état de transition à six atomes. Après l'attaque nucléophile, les liaisons B-O sont à nouveau brisées durant le work-up.

- Discutez les problèmes de sélectivité ? Justifiez votre réponse en comparant les différentes possibilités pour les états de transition ?

L'induction asymétrique dans les réactions entre les aldéhydes achiraux et les crotylboronates dérivés de l'acide tartrique provient de la différence d'énergie entre les états de transition **A** et **B**.

- L'état de transition **B** est défavorisé par rapport à **A** à cause d'interactions coulombiennes défavorables entre l'oxygène de l'aldéhyde et la fonction carbonyle du tartrate.
- De plus, **A** est favorisé grâce à la possibilité pour l'hydrogène de l'aldéhyde de participer à un double pont hydrogène avec l'oxygène axial du dioxaborolane et avec l'oxygène du carbonyle de l'ester isopropylique.
- Dans l'état de transition **B**, un seul pont hydrogène entre le proton de l'aldéhyde et l'oxygène axial du dioxaborolane est possible.



- Quel aurait été le résultat avec allylmétaux Z/E ?

