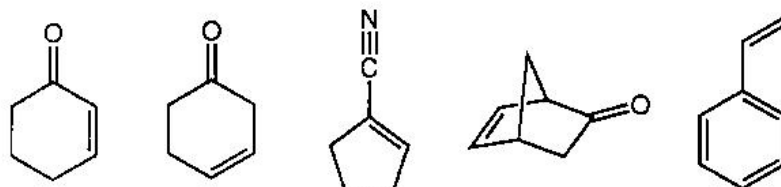


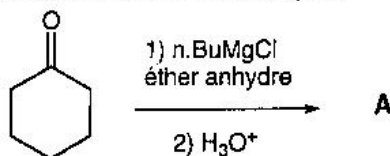
Exercice I

- a) Définir de manière succincte mais claire ce qu'est un « système conjugué » au sein d'une molécule organique.
 b) Quels sont parmi les composés suivants, ceux qui comportent un système conjugué? Reproduire les dessins, et entourer les sur les dessins appropriés.

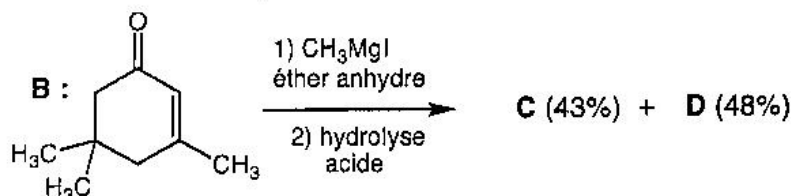


Exercice II

- a) Quel produit A obtient-on par la réaction suivante ; indiquer succinctement le mécanisme et expliquer pourquoi il faut procéder dans de l'éther anhydre.



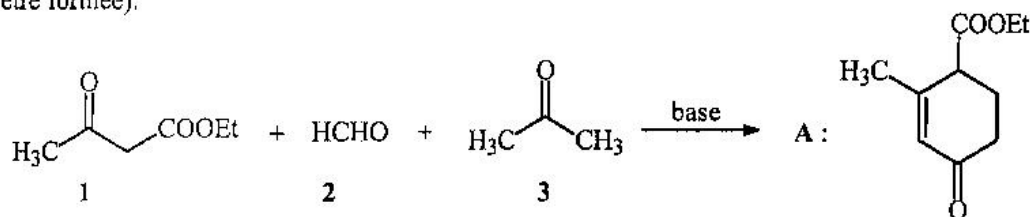
- b) L'action du réactif de Grignard CH_3MgI sur la cétone B dans l'éther anhydre, suivie d'hydrolyse acide conduit à un mélange de deux produits : C ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$) et D ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$). Expliquer la formation de ces deux produits.



- c) Quel est le produit majoritairement obtenu si on fait réagir le cuprate lithié $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$ au lieu du réactif de Grignard sur la cétone B ?

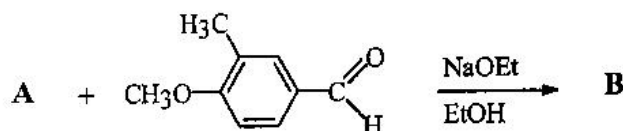
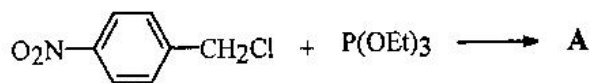
Exercice III

Lorsqu'on fait réagir un mélange équimolaire d'acétoacétate d'éthyle 1, de méthanal 2 et de propanone 3 en milieu basique, on obtient le produit A avec un bon rendement. Expliquer la formation de A en donnant un mécanisme plausible (il est conseillé de procéder par analyse rétrosynthétique à partir de A, en identifiant de quelle façon chaque nouvelle liaison C-C a pu être formée).



Exercice IV

a) Quels produits **A** et **B** obtient-on par la suite de réactions suivantes ? Préciser le mécanisme pour chaque étape, ainsi que le nom des réactions.

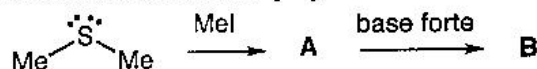


b) **B** existe sous deux formes diastéréoisomères *E* et *Z* ; laquelle est obtenue préférentiellement ?

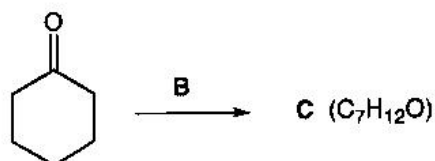
Exercice V

a) Le diméthylsulfure, $\text{Me}-\text{S}-\text{Me}$, traité avec de l'iodométhane MeI donne un sel de sulfonium **A**. Expliquer sa formation et écrire sa formule.

b) **A** traité par une base forte donne un ylure de soufre **B** ; expliquer la formation de **B** et l'écrire sous deux formes mésomères en expliquant.



c) Quel produit bicyclique **C** obtient-on en faisant réagir de la cyclohexanone avec l'ylure de soufre **B** ? Expliquer la formation de **C** par un mécanisme réactionnel.



Exercice VI

a) Déterminer le degré d'oxydation formel du métal ainsi que le nombre d'électrons entourant le métal dans sa couche de valence dans les complexes suivants, fréquemment utilisés en catalyse homogène.

Complexe de Wilkinson : $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$; $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (Pd : [Kr] $4d^{10}$; Rh : [Kr] $4d^8 5s^1$)

b) Déterminer les produits de départ utilisés **I** ($\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{BrO}$) et **II** ($\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$) pour préparer le 4-butyloxystilbazole par une réaction de Heck. Préciser les conditions de réaction, notamment le système catalytique.

