

1. Définitions

Définir les termes suivants. (3 points)

C-H Activation

C-H Insertion

C-H Fonctionnalisation

2. Mécanismes

En justifiant votre réponse, indiquer parmi ces réactions, celles qui procèdent par un mécanisme de type

a. activation C-H par addition oxydante

b. activation C-H par substitution électrophile

c. activation C-H par métathèse de liaison σ

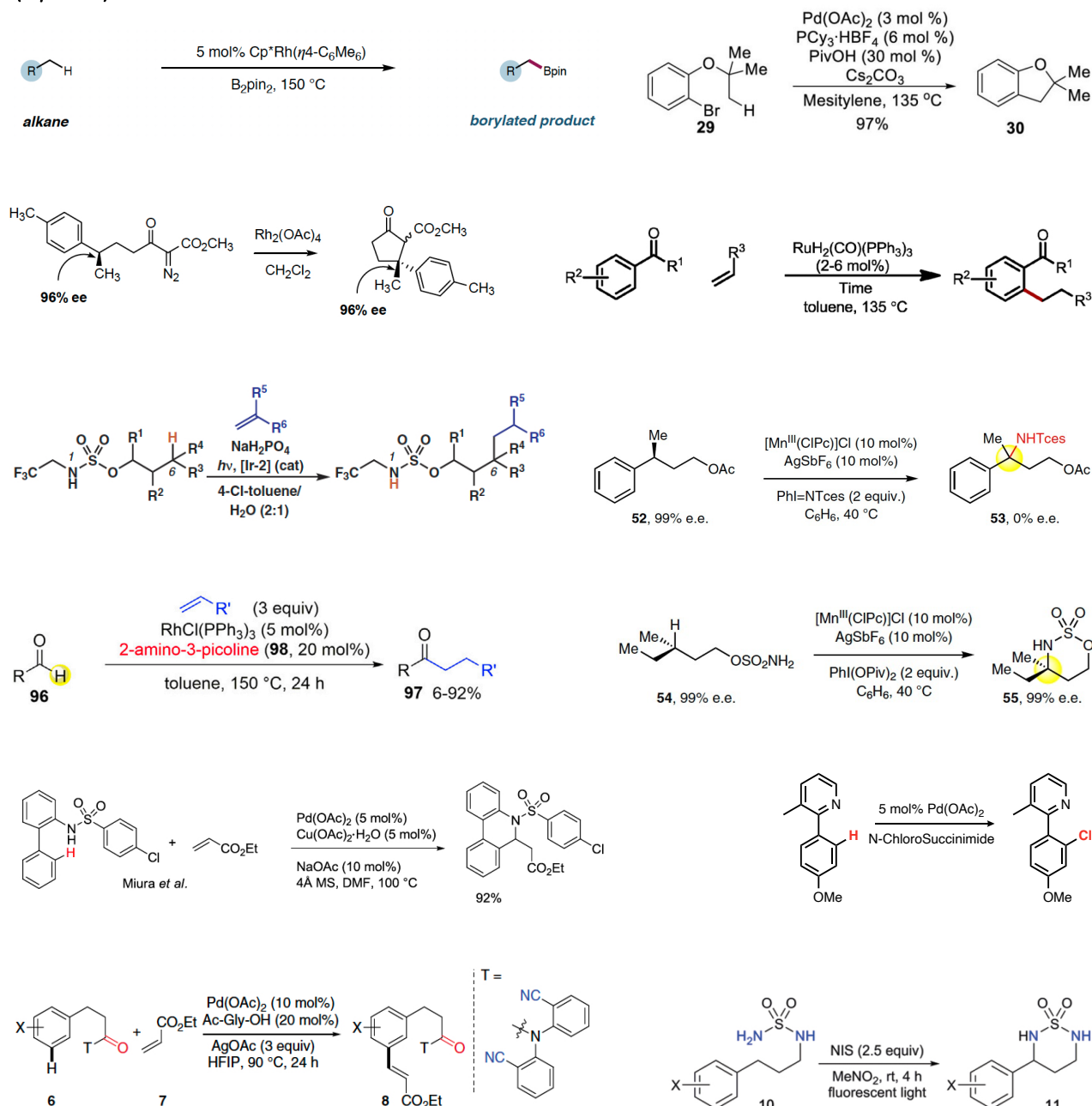
d. activation C-H par déprotonation-méallation concertée

e. insertion C-H catalytique d'une espèce singulet

f. insertion C-H catalytique d'une espèce triplet

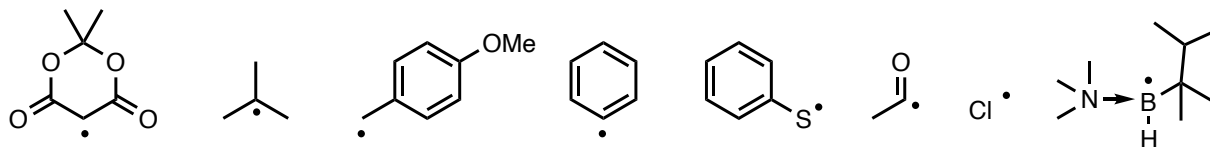
g. transfert d'atome d'hydrogène (HAT)

(3 points)

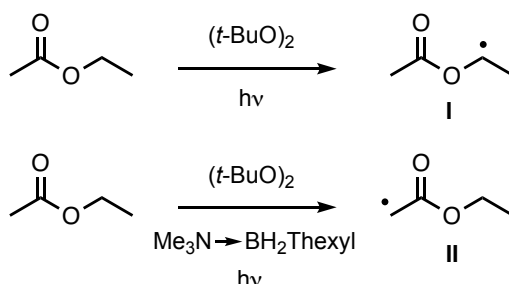


3. Réactions de fonctionnalisation C-H par transfert d'atome d'hydrogène (HAT)

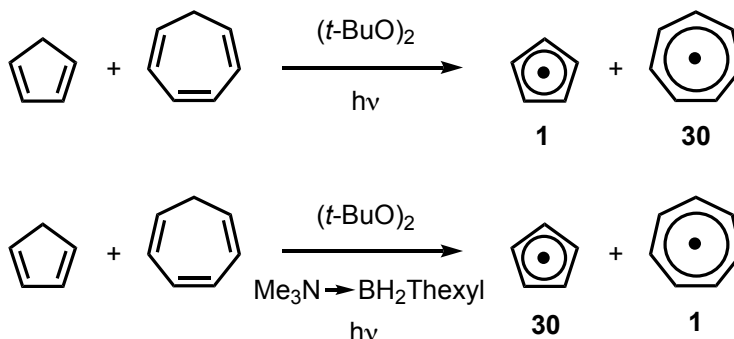
- a. En justifiant votre réponse, définir la philicité des radicaux ci-dessous (à savoir, indiquer s'ils ont un caractère nucléophile ou électrophile) (2 points)



- b. Alors que la réaction de l'acétate d'éthyle avec le peroxyde de *tert*-butyle sous activation lumineuse conduit à la formation du radical I, la même réaction conduite en présence d'une quantité catalytique de $\text{Me}_3\text{N} \rightarrow \text{BH}_2\text{Thexyl}$ conduit à la formation du radical II. Expliquer cette différence de réactivité. (On donne : $\text{BDE}(\text{O-H}) = 105 \text{ kcal/mol}$; $\text{BDE}(\text{C-H}) = 90 \text{ kcal/mol}$; $\text{BDE}(\text{B-H}) = 102 \text{ kcal/mol}$) (2 points)



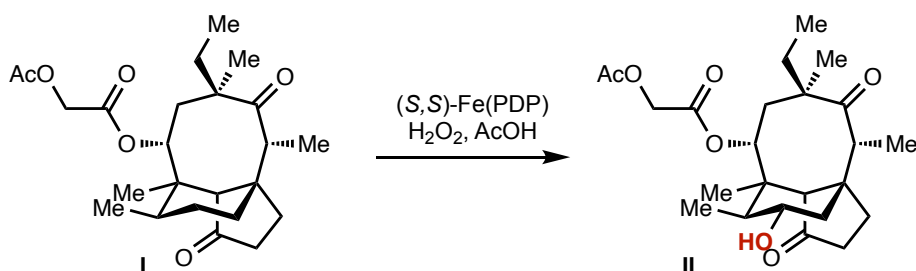
- c. De la même manière, expliquer la différence de sélectivité observée entre les deux réactions réalisées sur un mélange de cyclopentadiène et cycloheptatriène, en présence ou non de $\text{Me}_3\text{N} \rightarrow \text{BH}_2\text{Thexyl}$. (2 points)



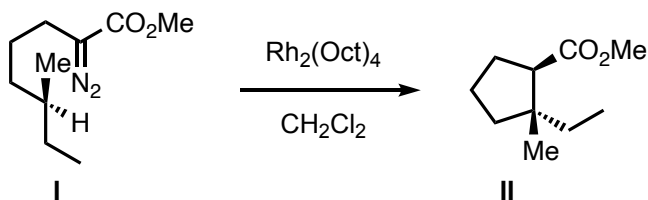
4. Sélectivité dans les réactions de fonctionnalisation C-H

La réaction d'oxydation C-H du substrat I catalysée par le complexe de Fer (S,S)-Fe(PDP) conduit à un unique produit II.

- a. Identifier les 11 positions tertiaires et secondaires du composé I susceptibles d'être EN THÉORIE oxydées dans ces conditions. On rappelle que le complexe de Fer n'oxyde pas les liaisons C-H primaires. (2 points)
- b. Expliquer la formation stéréosélective du composé II en mettant bien en évidence les propriétés stériques, électroniques et stéréoélectroniques à l'origine de la sélectivité (2 points)



- c. La réaction d'insertion C-H à partir du diazo I catalysée par le complexe rhodium(II) conduit avec une complète stéréosélectivité au cyclopentane polysubstitué II. Comment peut-on rationaliser la stéréochimie du produit obtenu. (2 points)



5. Réactions de fonctionnalisation C-H et diversité moléculaire

Identifier dans la molécule ci-dessous, les liaisons C-H susceptibles d'être transformées par application d'une réaction de fonctionnalisation C-H, en précisant le type de réaction envisagée. (2 points)

On considèrera :

- Les réactions d'insertion C-H ou par abstraction d'un atome d'hydrogène (code C--H)
- Les réactions de déprotonation d'une liaison C-H acide (code H+)
- Les réactions de type Friedel-Crafts sur un carbone $\text{C}(\text{sp}^2)$ nucléophile (code δ^-)
- Les réactions contrôlées par un groupement directeur (code DG)
- Les réactions contrôlées par des effets stériques (code) ()

Un site pourra être susceptible d'être converti par plusieurs types de réactions de fonctionnalisation C-H.

