

**Exercice 4 : Anomères du glucose**

3. A l'équilibre : 
$$K^0 = \frac{a_{\beta G,eq}}{a_{\alpha G,eq}} = \frac{[\beta G]_{eq}}{[\alpha G]_{eq}} = \frac{\frac{c_{\beta G,eq}}{M_G}}{\frac{c_{\alpha G,eq}}{M_G}} = \frac{c_{\beta G,eq}}{c_{\alpha G,eq}}$$

Loi de Biot : 
$$\alpha = [\alpha G] \ell c_{\alpha G,eq} + [\beta G] \ell c_{\beta G,eq}$$

Conservation de la matière en glucose :

$$n_0 = n_{\alpha G,eq} + n_{\beta G,eq} \Rightarrow \frac{m_0}{M_G} = \frac{m_{\alpha G,eq}}{M_G} + \frac{m_{\beta G,eq}}{M_G} \Rightarrow m_0 = m_{\alpha G,eq} + m_{\beta G,eq}$$

$$\Rightarrow \frac{m_0}{V} = \frac{m_{\alpha G,eq}}{V} + \frac{m_{\beta G,eq}}{V} \Rightarrow c_0 = c_{\alpha G,eq} + c_{\beta G,eq}$$

La relation  $n_0 = n_{\alpha G,eq} + n_{\beta G,eq}$  peut aussi être obtenue avec un **tableau d'avancement** :

$$n_{\beta G,eq} = \xi_{veq}$$

$$n_{\alpha G,eq} = n_0 - \xi_{veq}$$

ce qui donne aussi :  $n_0 = n_{\alpha G,eq} + \xi_{veq} \Rightarrow n_0 = n_{\alpha G,eq} + n_{\beta G,eq}$

**Bilan :**

$$\alpha = [\alpha G] \ell c_{\alpha G,eq} + [\beta G] \ell c_{\beta G,eq} = [\alpha G] \ell c_{\alpha G,eq} + [\beta G] \ell \times (c_0 - c_{\alpha G,eq}) = [\beta G] \ell c_0 + c_{\alpha G,eq} \times ([\alpha G] - [\beta G]) \ell$$

$$\Rightarrow c_{\alpha G,eq} = \frac{\alpha - [\beta G] \ell c_0}{([\alpha G] - [\beta G]) \ell} \quad \text{et} \quad c_{\beta G,eq} = c_0 - c_{\alpha G,eq} = c_0 - \frac{\alpha - [\beta G] \ell c_0}{([\alpha G] - [\beta G]) \ell} \Rightarrow c_{\beta G,eq} = \frac{[\alpha G] \ell c_0 - \alpha}{([\alpha G] - [\beta G]) \ell}$$

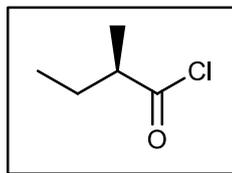
**Conclusion :**  $K^0 = \frac{c_{\beta G,eq}}{c_{\alpha G,eq}} = \frac{\frac{[\alpha G] \ell c_0 - \alpha}{([\alpha G] - [\beta G]) \ell}}{\frac{\alpha - [\beta G] \ell c_0}{([\alpha G] - [\beta G]) \ell}} = \frac{[\alpha G] \ell c_0 - \alpha}{\alpha - [\beta G] \ell c_0} \Rightarrow AN : K^0 = \frac{112 \times 2 \times 0,1 - 10,5}{10,5 - 18,7 \times 2 \times 0,1} = 1,76$

**Exercice 5 : Etapes de la synthèse de la (+)-kalkitoxine**

- La (+)-kalkitoxine présente **5 carbones asymétriques**, aucune symétrie et pas de ponts : elle présente donc exactement  $2^5 = 32$  stéréoisomères de configuration. Sans prendre de précautions, on pourrait donc envisager former les 32.
- Si on souhaite transformer **D** en **E** en une seule étape, **D** doit être un alcool. On choisit donc le réactif  $[H_2N-BH_3^-, Li^+ \text{ dans le THF à } 0^\circ C]$ , qui permet la réduction **la plus rapide** et avec le **meilleur rendement**.

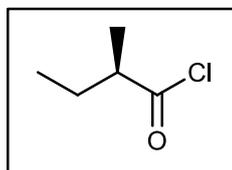
On peut ensuite transformer **D** en **E** par traitement par du **bromure d'hydrogène HBr**.

- a. Si la synthèse d'amide se fait à partir d'un chlorure d'acyle, **J** est le suivant :



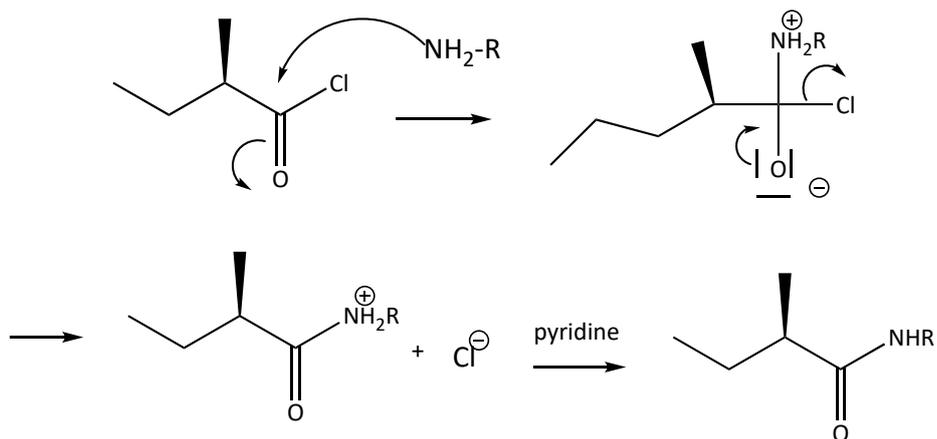
Il s'agit de du **chlorure de (2R)-2-méthylbutanoyle**.

- b. Synthèse à partir d'un **chlorure d'acyle** :

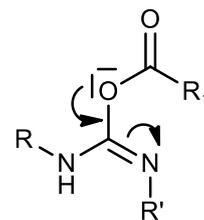


Conditions opératoires : à froid + pyridine.

Mécanisme :  $A_N$  sans activation suivie d'une élimination

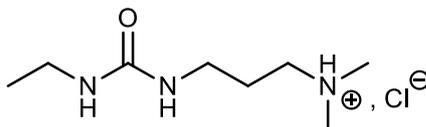


c. Dans l'intermédiaire *O*-acylurée, il existe un **effet mésomère attracteur** qui **augmente l'électrophilie** du carbone fonctionnel, par rapport à la situation acide carboxylique. Il y a donc bien **activation électrophile** de l'acide carboxylique.



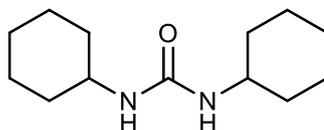
d. Dialkylurées obtenues :

- avec *EDC* :



→ sous-produit **ionique** et **polaire** donc **très soluble** en phase aqueuse.

- avec *DCC* :



→ sous-produit uniquement **polaire** donc **moins soluble** en phase aqueuse.