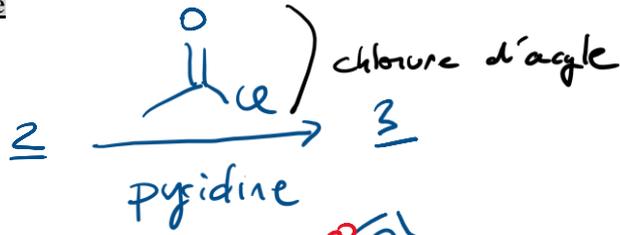


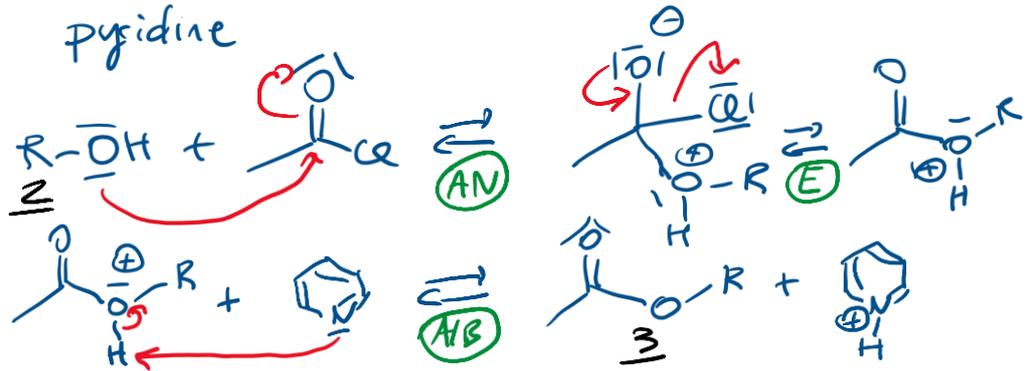
Exercice 1 : Synthèse de la vanilline

1. $\underline{2}$: R-OH

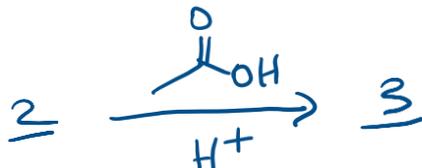
Voie 1 :



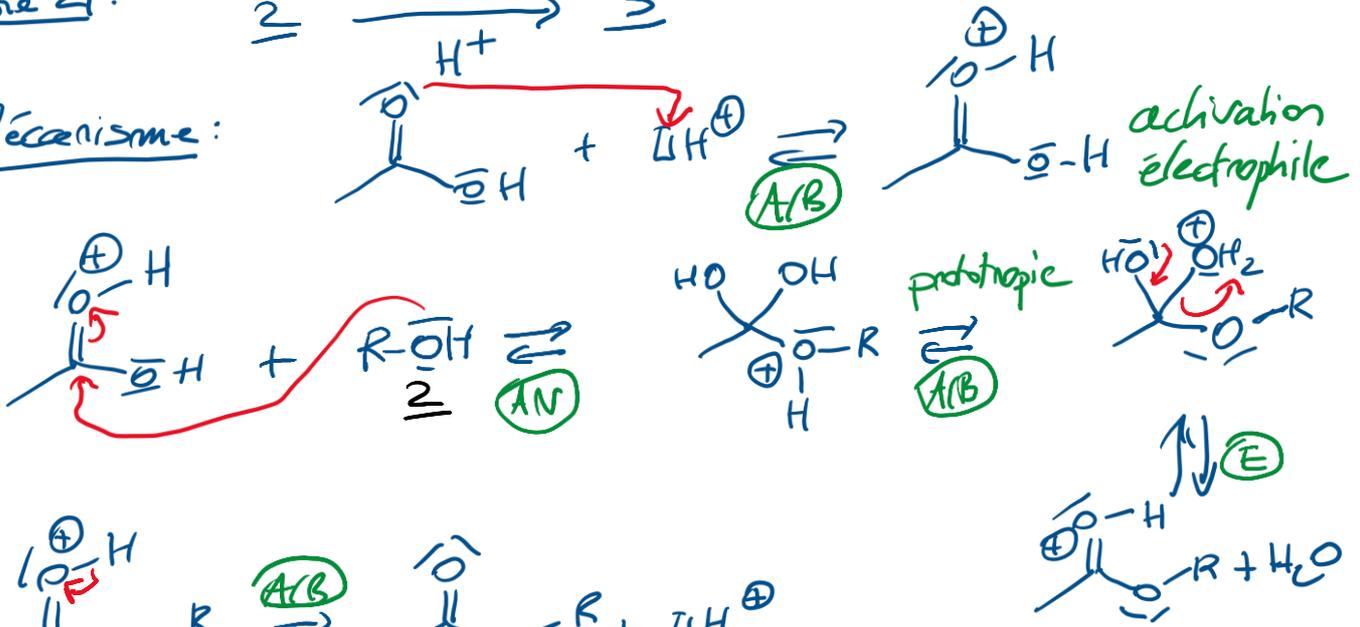
Mécanisme :



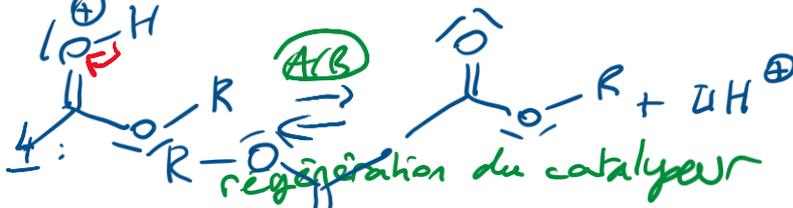
Voie 2 :



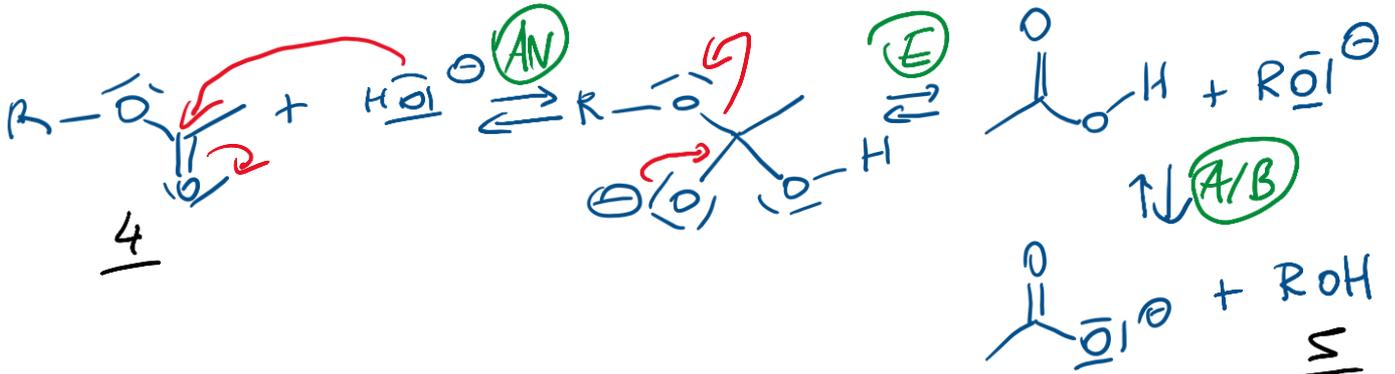
Mécanisme :



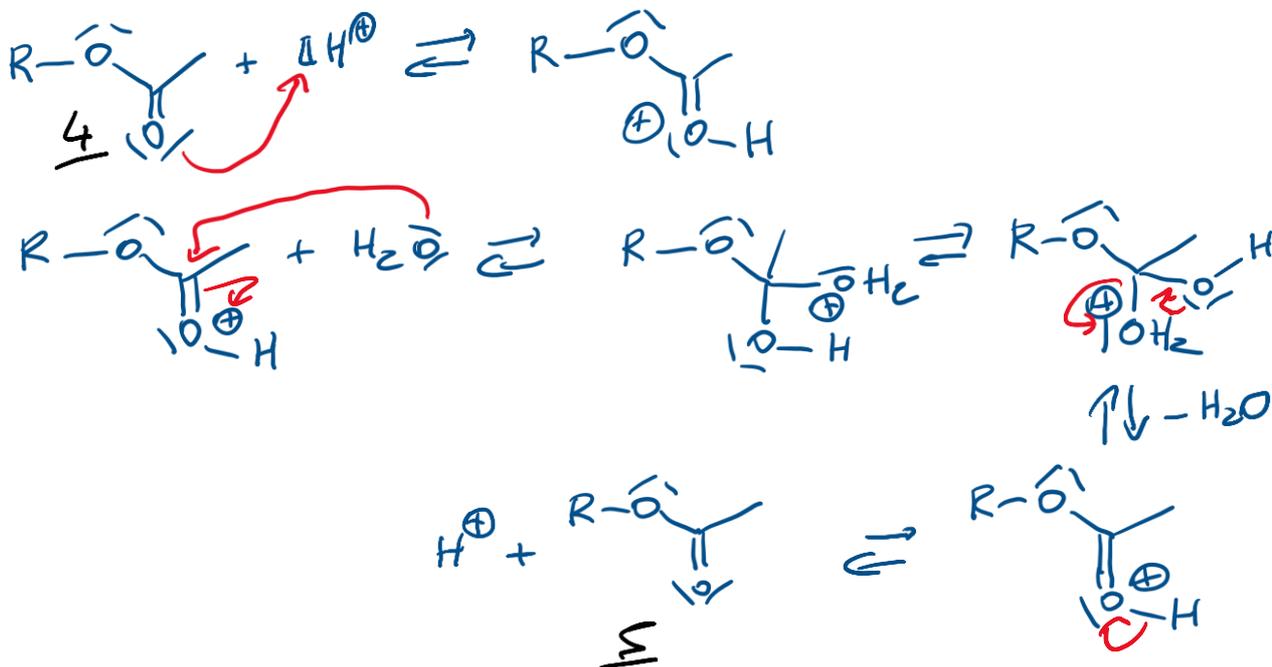
2.



Voie 1) hydrolyse basique de la fraction ester (saponification)



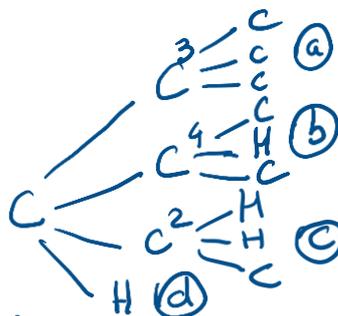
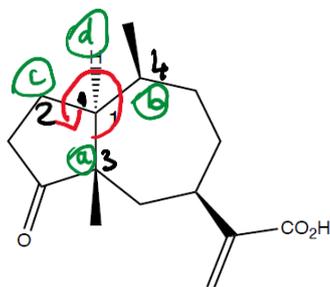
Voie 2 : hydrolyse acide de l'ester (l'inverse de la voie 2 de 1)
 $\xrightarrow[4]{H_2O, H^+} \Sigma$



3. L'intérêt du passage de 2 à 3 pour cette synthèse a été la protection de la fonction alcool en ester, afin de réaliser la transformation de la double liaison carbone-carbone en aldéhyde

Exercice 2 : Quelques étapes de la synthèse de l'acide damsinique

1.

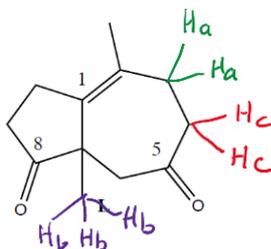


sens anti-horaire } stéréodescripteur (R)
 (d) derrière

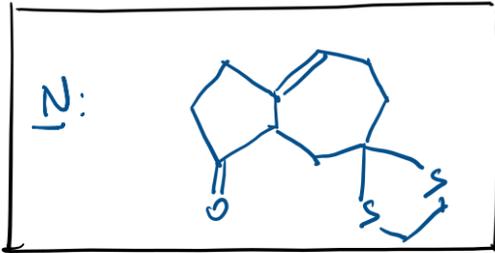
2. Bande IR 1650-1730 cm^{-1} : vibration de la liaison C=O d'une cétone
 Bande IR 1680-1710 cm^{-1} : vibration de la liaison C=O d'un acide carboxylique (très certainement superposée à la précédente)
 Bande IR 1600 cm^{-1} : vibration de la liaison C=C (conjuguée)
 Bande IR 3000 cm^{-1} : vibration de la liaison O-H (acide carboxylique)

3. RMN 1H :

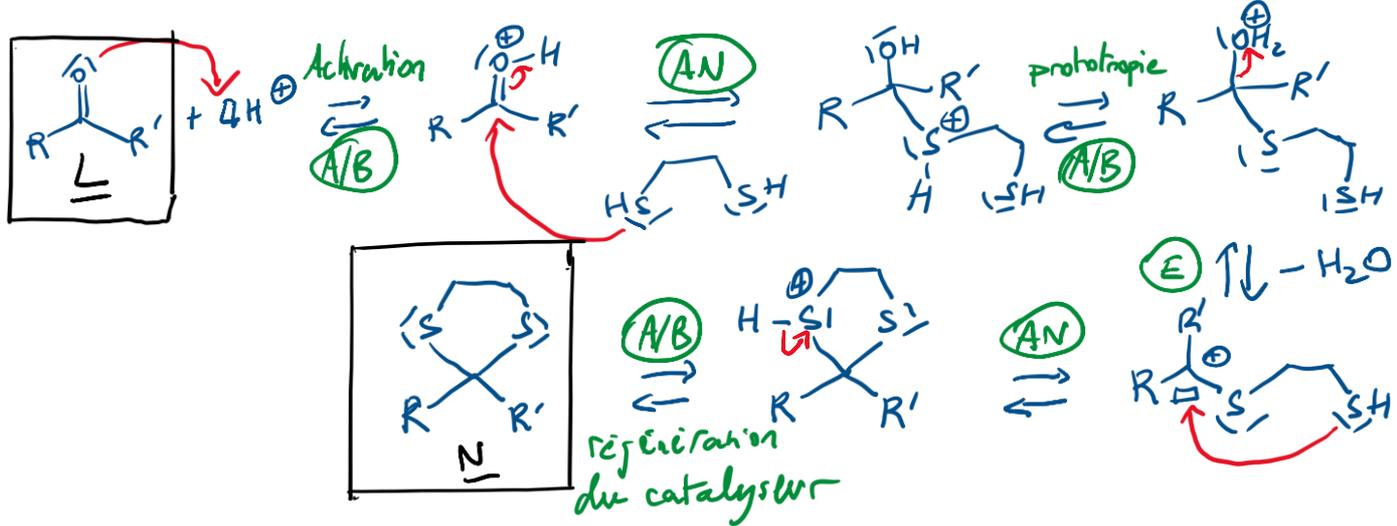
Groupe de protons équivalents	Intégration	Couplages	Multiplicité	δ (ppm)
H _a	2	couplés aux deux protons équivalents H _c	Triplet	0,7-1,6
H _b	3	Pas de couplage	Singulet	0,7-1,6



4.

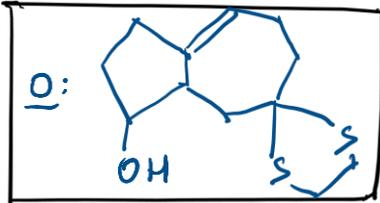


Acétalisation de la fonction cétone la moins encombrée (ou la plus accessible) : la transformation est **régiosélective**



5.

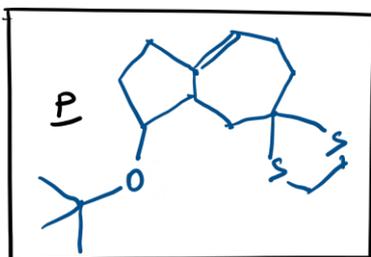
a. Réduction de la fonction cétone en fonction alcool :



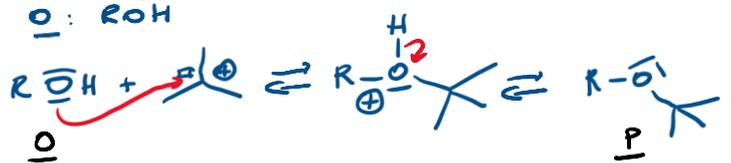
b.



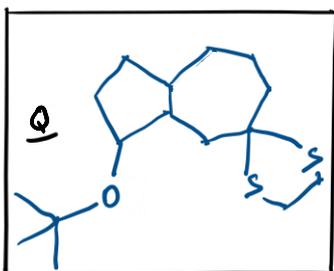
c.



E_n notant :
Mécanisme :



d.

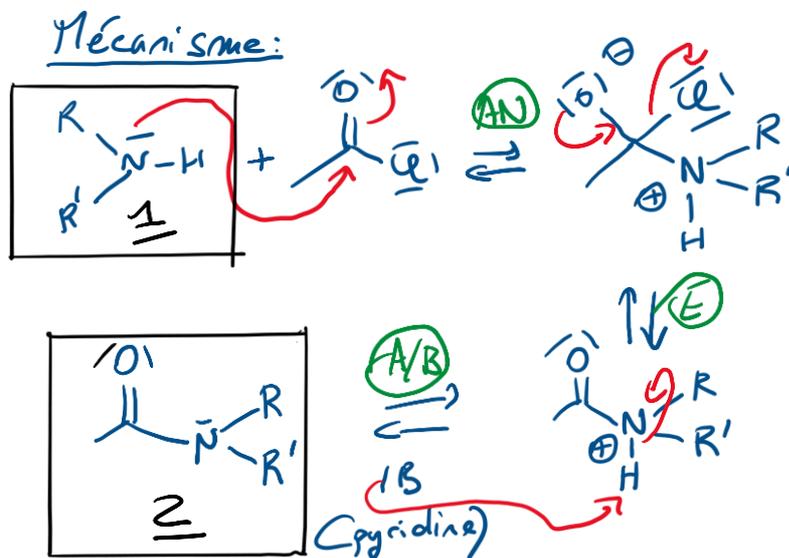
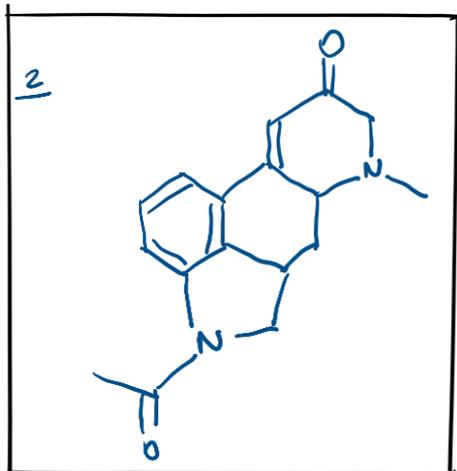


Exercice 3 : Synthèse de l'acide lysergique

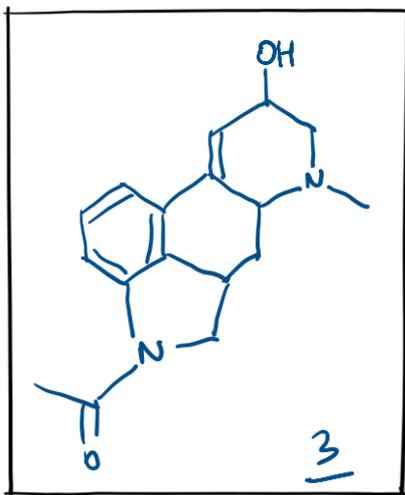
1. Le (+)-acide lysergique, de par son nom, est optiquement actif. Ce composé a un pouvoir rotatoire et est donc dextrogyre. Le (+) apposé devant le nom de la molécule signifie qu'une solution pure de ce composé dévie le plan de polarisation d'une lumière polarisée vers la droite d'un observateur qui reçoit la lumière.

2.

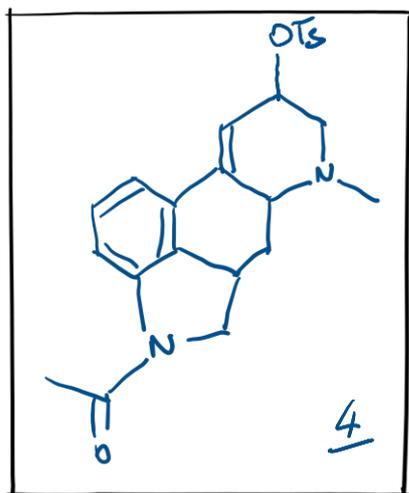
a.



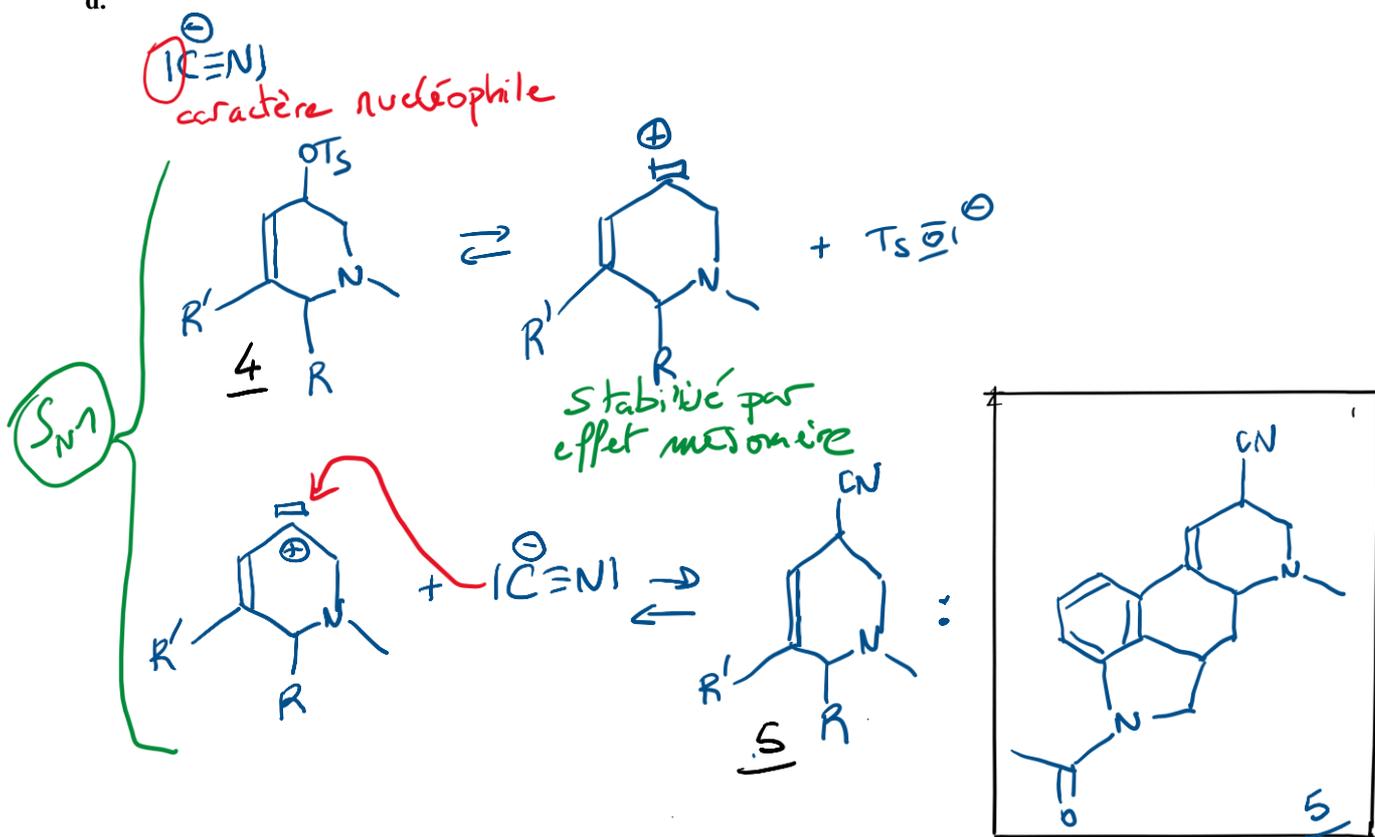
b. Réduction de la fonction cétone en alcool



c. L'étape 3 → 4 permet d'activer le caractère nucléofuge du groupement hydroxyle en le transformant en ester sulfonique.



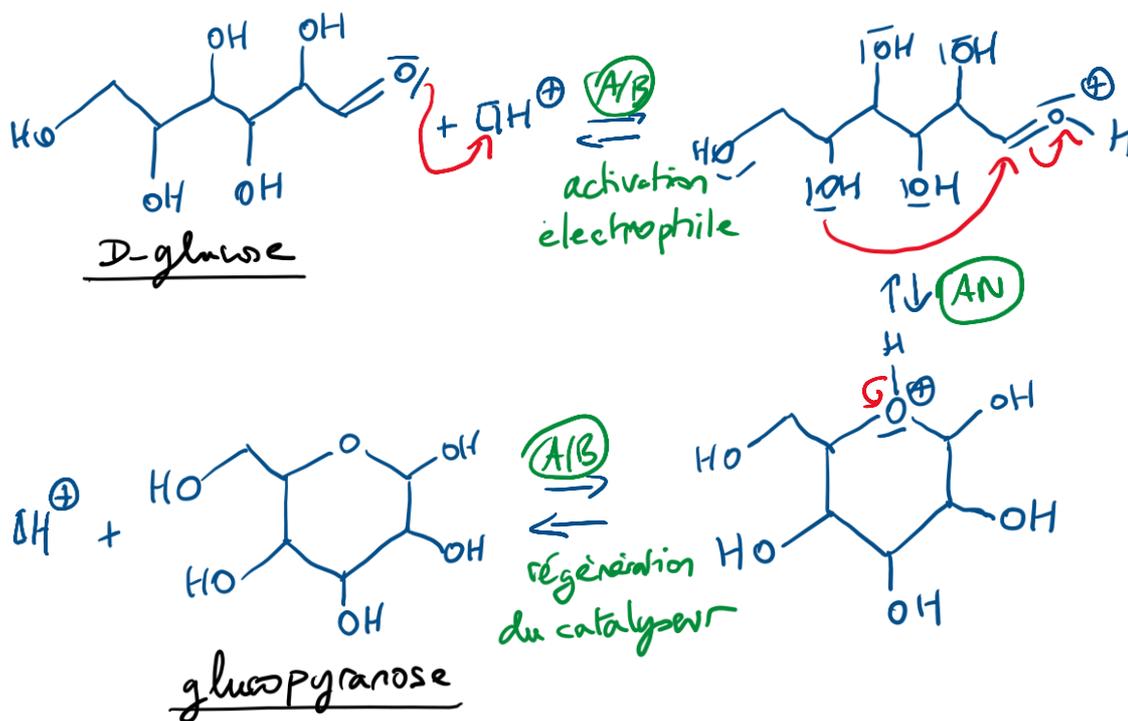
d.



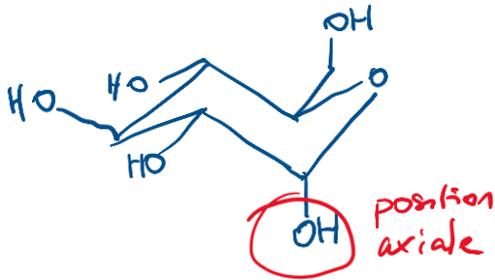
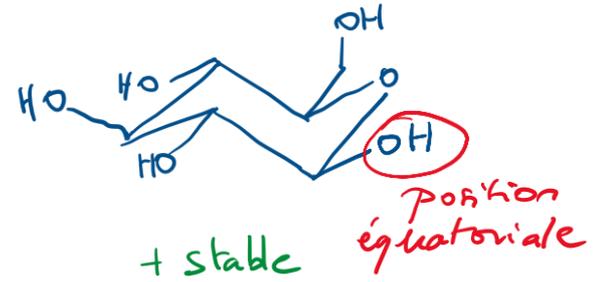
e. La dernière étape, permettant d'obtenir l'acide lysergique, correspond à l'hydrolyse acide des fonctions amide et nitrile en acide carboxylique

Exercice 4 : Anomères du glucose

1.



2.

 α -D-glucopyranose β -D-glucopyranose

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

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

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** :

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

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

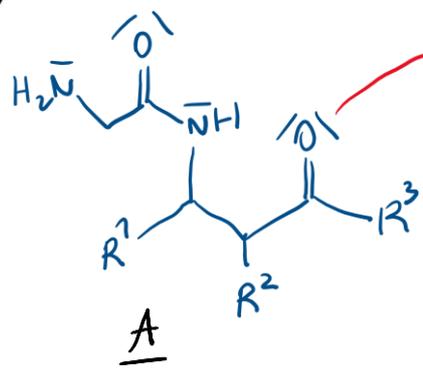
$$\text{ce qui donne aussi : } n_0 = n_{\alpha G,eq} + \xi_{veq} \Rightarrow n_0 = n_{\alpha G,eq} + n_{\beta G,eq}$$

Bilan :

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

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

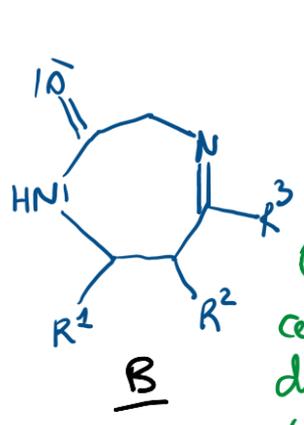
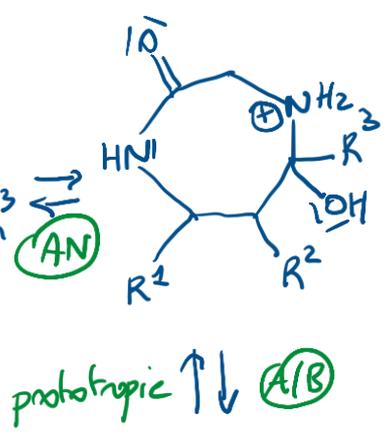
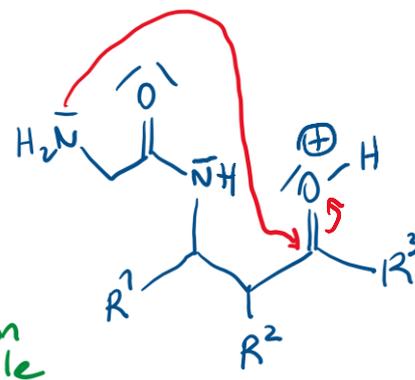
$$\text{Conclusion : } K^0 = \frac{c_{\beta G,eq}}{c_{\alpha G,eq}} = \frac{\frac{[\alpha G] \ell c_0 - \alpha}{([\alpha G] - [\beta G]) \ell}}{\frac{\alpha - [\beta G] \ell c_0}{([\alpha G] - [\beta G]) \ell}} = \frac{[\alpha G] \ell c_0 - \alpha}{\alpha - [\beta G] \ell c_0} \Rightarrow AN : K^0 =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



+ H^+

(A/B)

activation
électrophile



(A/B)

regénération
du
catalyseur

