

TD de chimie n°3 : Additions nucléophiles

Extrait du programme officiel

Notions et contenus	Capacités exigibles
Activation électrophile du groupe carbonyle. Acétalisation des aldéhydes et des cétones : conditions expérimentales, mécanisme. Hémiacétalisation acido-catalysée du glucose ; glucopyranoses, anomérie, conformations ; mutarotation du glucose.	Proposer et justifier les conditions expérimentales permettant la préparation d'un acétal. Représenter le cyclohexane, un cyclohexane monosubstitué et un glucopyranose dans leur conformation la plus stable. Interpréter la mutarotation du glucose par le caractère renversable de l'hémiacétalisation.
Aldolisation non dirigée : mécanisme en milieu basique. Aldolisation croisée dirigée avec déprotonation totale préalable : mécanisme. Crotonisation : déshydratation de l'aldol (cétol) en présence d'une base, mécanisme limite E1CB ; régiosélectivité.	Choisir, dans le cadre d'une stratégie de synthèse, les meilleures conditions de préparation d'un aldol ou d'un cétoal issu d'une aldolisation croisée. Justifier la régiosélectivité de la crotonisation en présence d'une base.

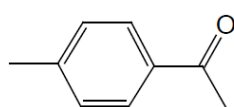
Activation du pouvoir électrophile.

Exercice n°1 : Synthèse d'un terpène.

La synthèse débute avec le 3-bromopropanal, composé noté A. L'action de l'éthane-1,2-diol en milieu acide sur A conduit au dioxolane B de formule brute $C_5H_9BrO_2$.

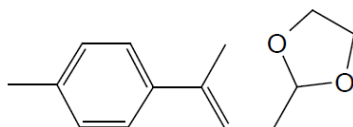
1) Donner la structure de B. La réaction de passage de A à B est-elle renversable ? Discuter les conditions opératoires.

On prépare l'organomagnésien dérivé de B, puis on ajoute la 4-méthylacétophénone C. Après réaction et hydrolyse prudente, on obtient D de formule brute $C_{14}H_{20}O_3$.

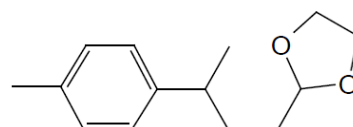


C

4-méthylacétophénone



E



F

2) Indiquer la structure de D et le mécanisme de formation à partir de B et C. Commenter la notion d'hydrolyse « prudente ».

On souhaite obtenir la molécule E de structure proposée ci-dessus.

3) Proposer le(s) réactif(s) nécessaire(s) et les conditions opératoires requises.

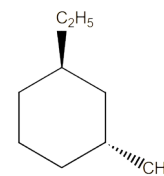
Une hydrogénation catalytique permet le passage de E à F. L'hydrolyse acido-catalysée de F conduit à G, de formule $C_{12}H_{16}O$.

4) Donner la structure de G. Pourquoi a-t-on formé le dioxolane ?

Exercice n°2 : Complément : conformations des cyclohexanes substitués.

1) Préciser la conformation la plus stable du 2,3-dibromobutane méso.

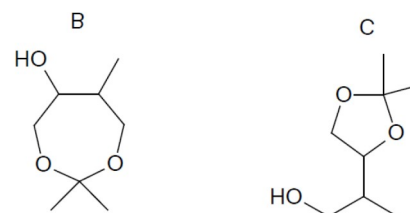
- 2) a) Prévoir la conformation la plus stable du cyclohexane substitué ci-contre :
 b) Est-il optiquement actif ? Déterminer le stéréodescripteur de ses carbones stéréogéniques.



Exercice n°3 : Synthèse d'un hydroxycétal.

- 1) Donner la formule du composé cyclique obtenu par réaction entre la propanone et le (Z)-but-2-ène-1,4-diol en milieu acide. Le produit obtenu est noté A. Cette réaction est-elle possible à partir du (E)-but-2-ène-1,4-diol ?

Le composé A est transformé en B par une synthèse non décrite. En milieu acide, le composé B subit une évolution en son isomère C :



- 2) Proposer un mécanisme pour la transformation de B en C.
 3) Quel produit, contenant un cycle à six atomes, aurait-on aussi pu obtenir a priori lors de cette transformation ?

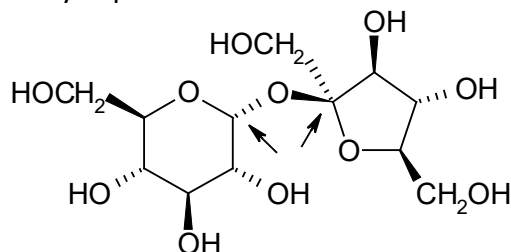
Le spectre de RMN ^1H du composé C fait apparaître, entre autres :

- un doublet d'intégration 3H, de déplacement chimique $\delta = 0,96$ ppm (noté a) ;
- un singulet d'intégration 6H, de déplacement chimique $\delta = 1,36$ ppm (noté b) ;
- un multiplet mal résolu d'intégration 1H, de déplacement chimique $\delta = 1,85$ ppm (noté c) ;
- un multiplet mal résolu d'intégration 1H, de déplacement chimique $\delta = 4,12$ ppm (noté d).

- 4) Identifier les protons correspondant à ces quatre signaux dans la molécule C.

Exercice n°4 : L'inversion du saccharose.

Le saccharose est le sucre de table courant. Il est formé d'une entité glucopyranose et d'une entité de β -fructofuranose, une forme cyclique à 5 atomes de carbones :



le saccharose

Données :

Masses molaires en g.mol^{-1} : Saccharose : $M_s = 342$ Glucose : 180 Fructose : 180

Pouvoir rotatoires spécifiques en $^{\circ}.\text{dm}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{cm}^3$

Saccharose : $[\alpha]_s = 66$ $\alpha\text{-D-glucose}$: $[\alpha]_{G0} = 112$ $\beta\text{-D-glucose}$: $[\alpha]_{Gb} = 19$ Fructose : $[\alpha]_F = -92$

- 1) Quelle est la nature de la fonction chimique portée par les atomes de carbone pointés d'une flèche ?
- 2) Pour obtenir la décomposition du saccharose en glucose et fructose, faut-il le dissoudre dans une solution aqueuse acide, neutre ou basique ? Quelle réaction se produit alors ?
- 3) Écrire l'équation de la réaction précédente avec les formules topologiques, en tenant compte de la stéréochimie (On suppose que la réaction se fait avec rétention de configuration). Représenter dans sa conformation la plus stable l'anomère du glucose produit.
- 4) Déterminer la structure de la forme acyclique (c'est-à-dire non cyclique) du fructose et écrire le mécanisme de sa formation à partir de la forme cyclique.

La réaction d'hydrolyse du saccharose est aussi appelée *inversion du saccharose* car la solution initiale de saccharose est dextrogyre, alors que le mélange de glucose et fructose obtenu après l'hydrolyse est lévogyre. On suppose que cette réaction est totale.

5) Que signifient les termes « dextrogyre » et « lévogyre » ?

La réaction est étudiée en suivant l'évolution du pouvoir rotatoire de la solution de concentration initiale 100 g.L^{-1} en saccharose, dans une cuve polarimétrique de longueur 2 dm. Au bout d'un temps suffisamment long le pouvoir rotatoire se stabilise à la valeur $\alpha_{\infty} = -4,15^{\circ}$.

6) Avec quel appareil mesure-t-on le pouvoir rotatoire ? Décrire le principe de la mesure.

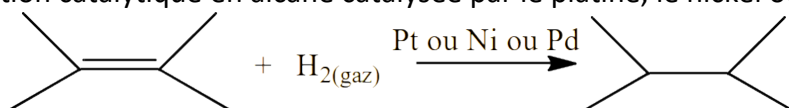
7) La mesure du pouvoir rotatoire α_{∞} est-elle en accord avec le résultat de la question 3) ?

8) Quelle autre réaction se produit en parallèle de la transformation du saccharose ? Quelle valeur obtient-on pour le pouvoir rotatoire spécifique du D-glucose dans le mélange final ? Interpréter cette valeur en expliquant.

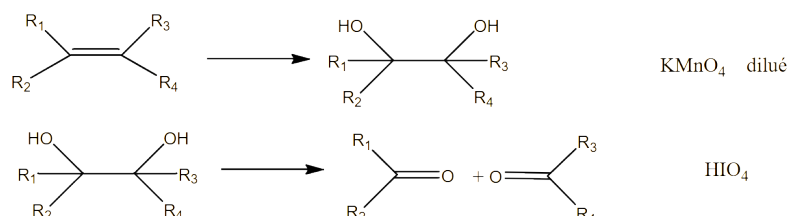
Addition sans activation du pouvoir électrophile de C=O

Données : Banque de réactions des alcènes

- Hydrogénation catalytique en alcane catalysée par le platine, le nickel ou le palladium :

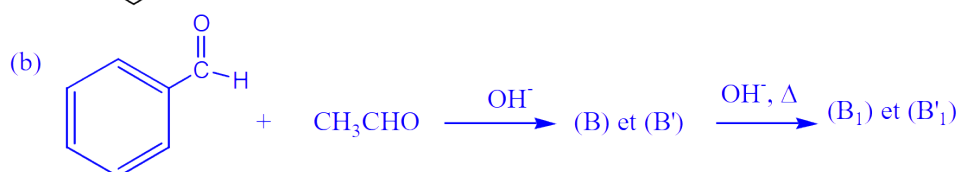
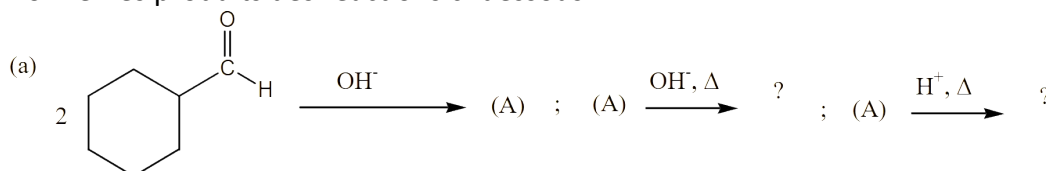


- Oxydation en diol et coupure oxydante du diol par HIO_4 :



Exercice n°5 : Condensation dirigée.

Donner les produits des réactions ci-dessous :



Comment faut-il procéder pour orienter la réaction vers (B) puis (B₁) ?

Exercice n°6 : Synthèses avec allongement de chaîne carbonée

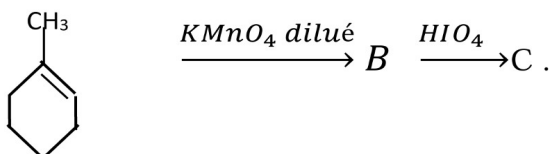
1) Préparer le butan-1-ol à partir de l'éthanal.

2) Préparer $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{Ar}$ (Ar = aryl = ) à partir de benzaldéhyde, de ArCOCH_3 et de tout réactif minéral.

3) A partir de propanal et de tout réactif minéral synthétiser le 2-méthylpentan-1-ol.

4) A partir de $\text{Ph}-\text{CO}-\text{CH}_3$, de CH_3MgBr , et de tout réactif minéral, préparer :

a) le 2,4-diphénylpentan-2-ol ; b) le 3-méthyl-1,3-diphénylbutan-1-ol

Exercice n°7 : Analyse

$C \xrightarrow{\text{OH}^-} D, D', D''$: 3 produits possibles a priori, tous les trois isomères de C.
Seuls deux d'entre eux (D et D') sont obtenus : lesquels et pourquoi ?

$D, D' \xrightarrow{\text{OH}^- \Delta} \text{produits obtenus ?}$