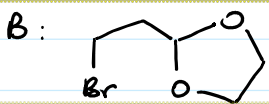


Exercice n° 1

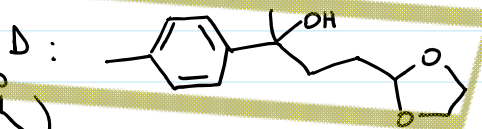
1)



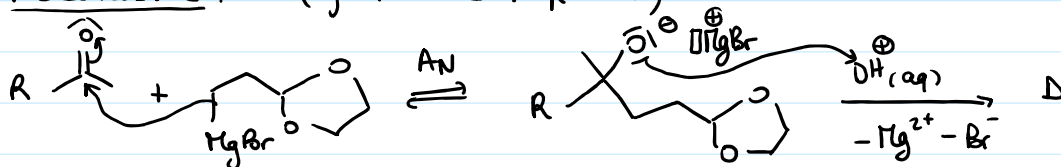
La réaction d'acétalisation est équilibrée et donc versible: $A + \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} = B + \text{H}_2\text{O}$

On favorise le sens $A \rightarrow B$ en éliminant l'eau au fur et à mesure de sa formation à l'aide d'un montage Dean-Stark.

2) D est le produit de l' A_N de l'organomagnésien sur C suivie d'une hydrolyse prudente (telle que l'on n'hydrolyse pas l'acétal).

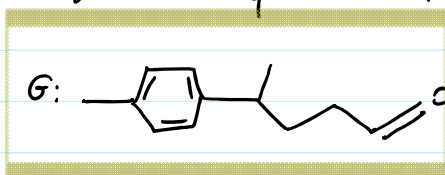


Mécanisme: (je note C: $R-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'$)

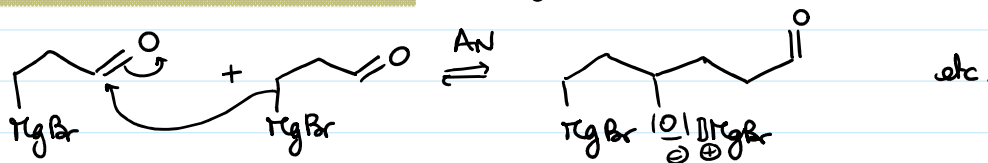


3) Pour réaliser la déshydratation $D \rightarrow E$, il faut utiliser un acide dont la base conjuguée est non nucléophile (ex: H_2SO_4 , H_3PO_4 , APTS) et éviter tout excès d'eau pour favoriser le sens de la déshydratation et éviter l'hydrolyse de l'acétal. Il faut aussi chauffer pour favoriser la déshydratation (qui est une élimination).

4)



Si l'on n'avait pas formé l'oxolane (ou acétal), l'organomagnésien aurait réagi sur lui-même aussitôt formé:



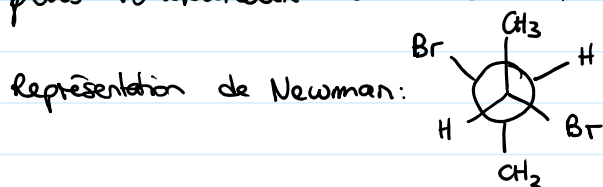
Exercice n° 2

1) 2,3-dibromobutane méso :



(achiral à cause du plan de symétrie)

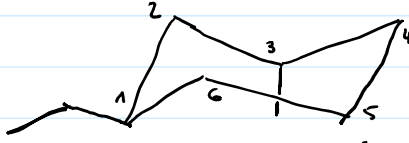
La conformation la plus stable est celle où les substituants les plus volumineux sont en ANTI.



Représentation de Gau

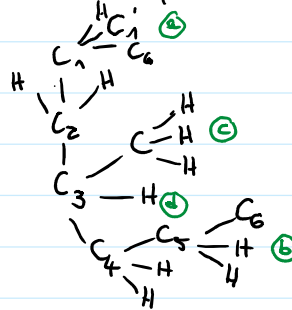
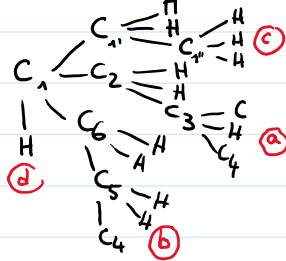
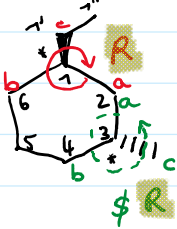


2) a) la conformation la + stable est la chaise où le(s) substituant(s) le(s) plus volumineux est (sont) en position équatoriale:

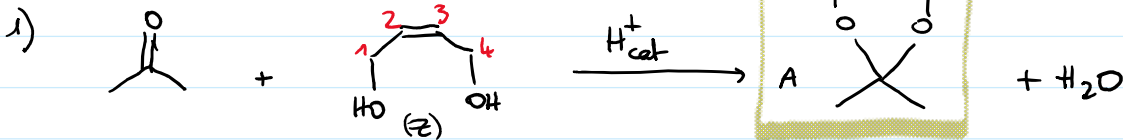


b) Cette molécule est optiquement active car elle possède 2 C* et aucun plan ou centre de symétrie.

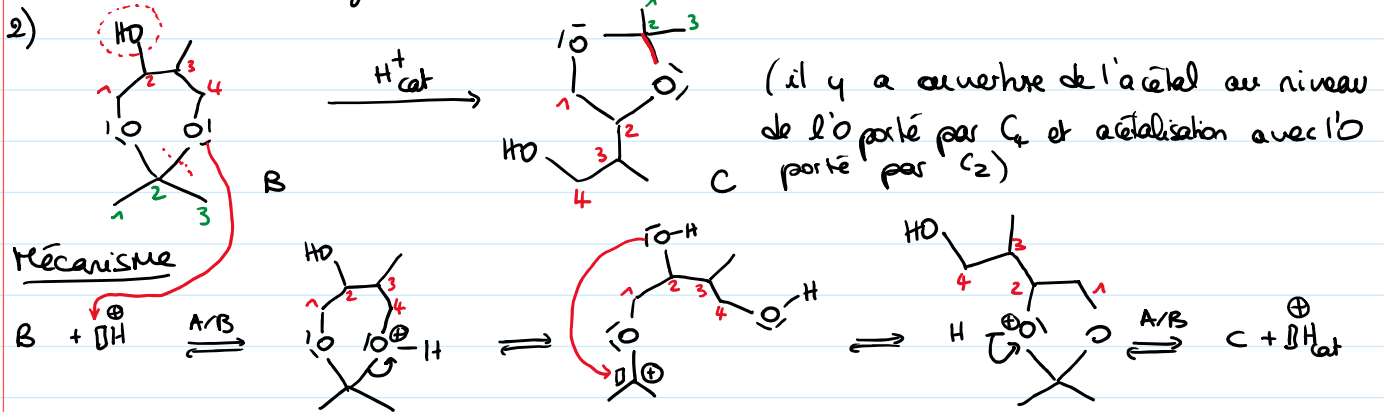
Détermination des stéréodescripteurs:



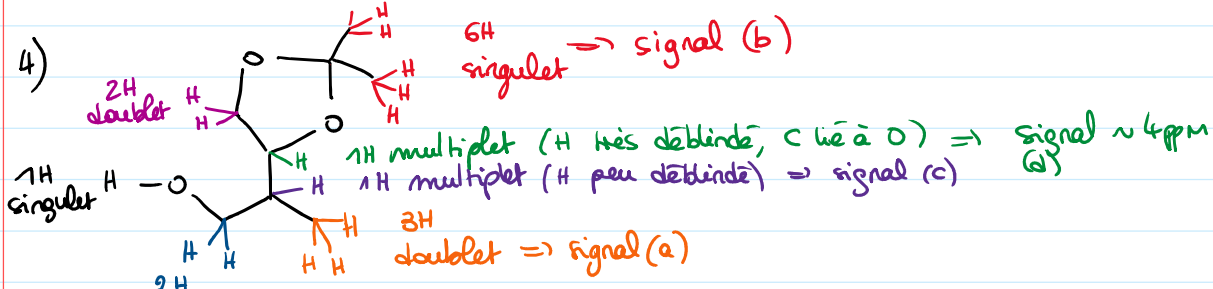
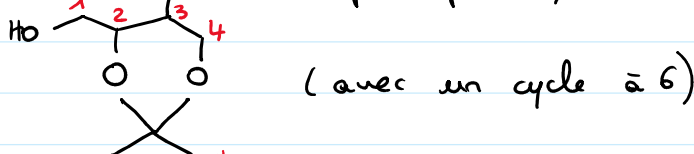
Exercice n°3



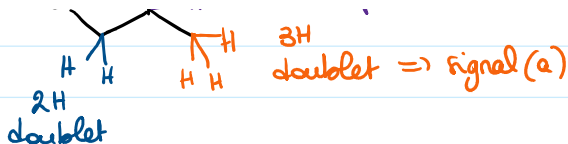
Avec l'alcène (E), la cyclisation aurait été impossible à cause de la forme et de la rigidité (dus à la double liaison) de la chaîne carbonée.



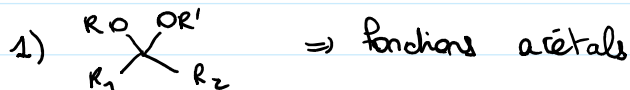
3) Si l'acétal s'ouvre au niveau de l'O porté par C₁ et se reforme toujours avec celui porté par C₂, on obtient, selon le mécanisme précédent:



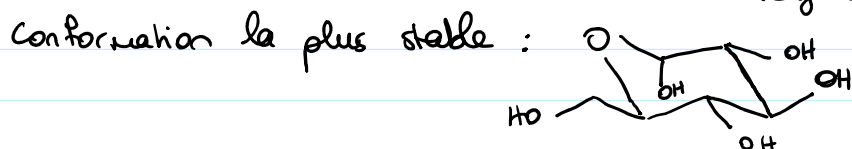
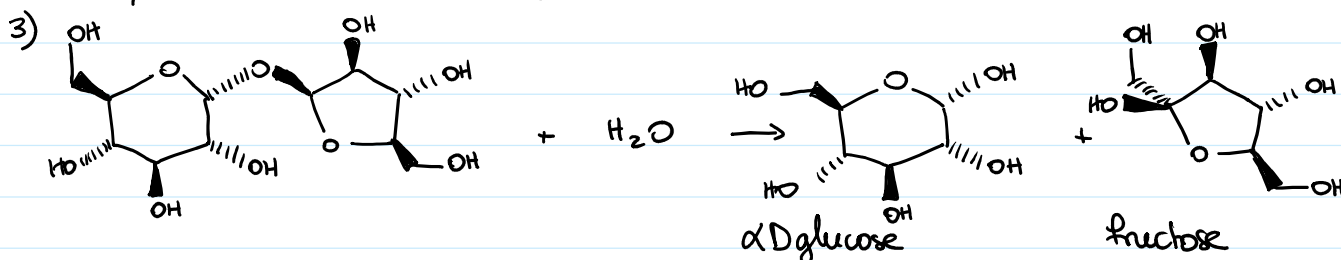
singulet



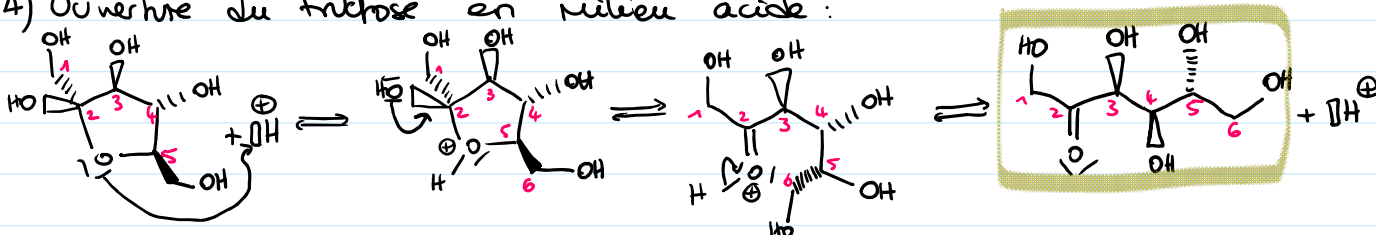
Exercice n°4



2) On utilise une solution acide car l'hydrolyse des acétals est catalysée en milieu acide. On obtient 2 hémiacétals

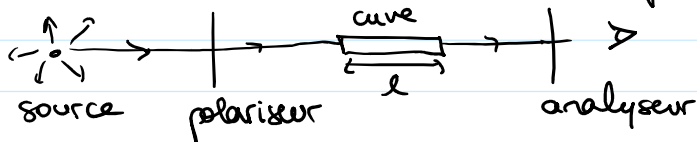


4) Ouverture du fructose en milieu acide :



5) Dextrogyre (resp. levogyre) se dit d'une espèce chirale qui fait tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement vers la droite (resp. vers la gauche) en regardant vers la source. Son pouvoir rotatoire spécifique est positif (resp. négatif).

6) Le pouvoir rotatoire se mesure avec un polarimètre de Laurent :



on règle initialement le polarimètre avec une cuve remplie d'eau à l'équipénombre ce qui correspond à $\alpha = 0^\circ$.

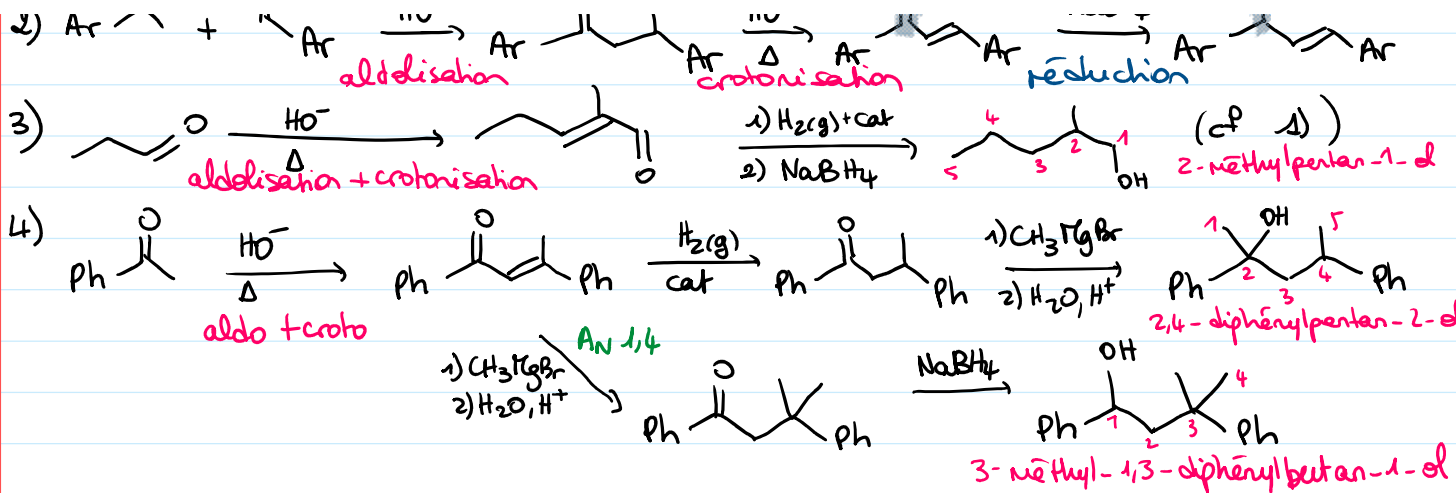
Ensuite, on introduit la solution étudiée dans la cuve et on mesure l'angle auquel il faut tourner l'analyseur pour se ré-obtenir l'équipénombre. Si on tourne vers la droite (resp. gauche), $\alpha > 0$ (resp. $\alpha < 0$).

7) En supposant la réaction totale, on a, d'après la loi de Biot :

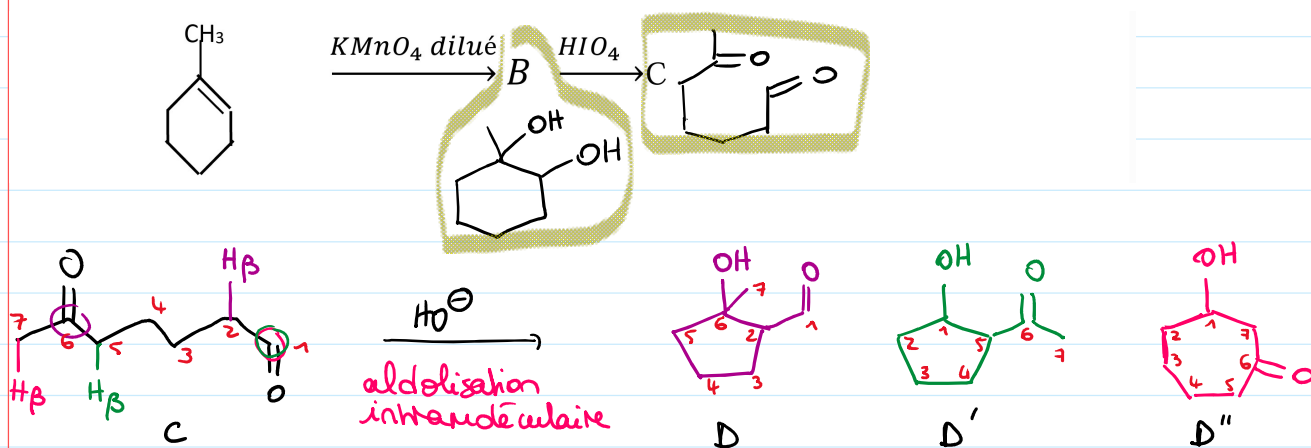
$$\alpha_{\infty} = [\alpha]_G C_{m,G\infty} l + [\alpha]_F C_{m,F\infty} l \quad \text{or } M_F = M_G \text{ (on la note M)}$$

$$\text{donc } C_{m,G\infty} = C_{m,F\infty} = [S]_0 \times M = \frac{C_{m,S}}{M_s} \times M$$

A.N. $C_{m,G\infty} = C_{m,F\infty} = \frac{100}{211.7} \times 180 = 52,6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$



Exercice n°7



(Formule brute : $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ pour tous)

D'' n'est pas obtenu car un cycle à 7 est moins stable qu'à 5 (ou 6).

