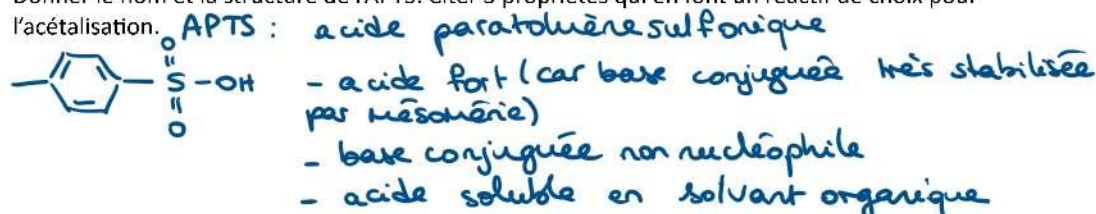


Apprentissage du chapitre CHIM3

- Donner le nom et la structure de l'APTS. Citer 3 propriétés qui en font un réactif de choix pour l'acétalisation.



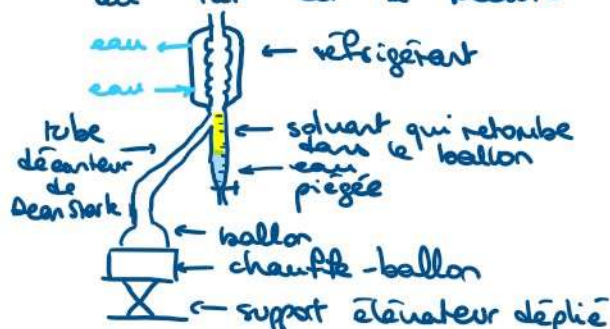
- Écrire l'équation de réaction générale de l'acétalisation. Dans quel cas obtient-on un acétal cyclique ?



On a un acétal cyclique si on utilise un diol au lieu de 2 équivalents d'alcool.

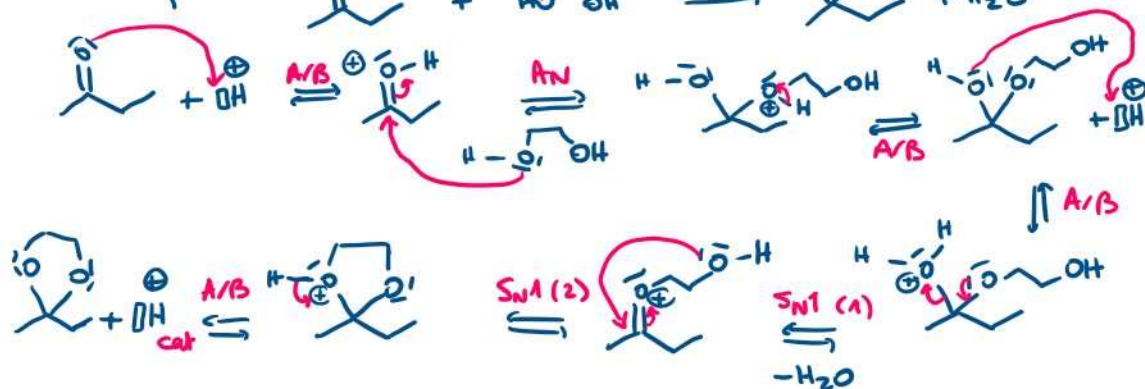
- Quel montage particulier utilise-t-on pour réaliser une acétalisation ? Dans quel but ? Le représenter. Comment choisit-on le solvant ?

On utilise un montage Dean Stark pour éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation.



Le solvant utilisé doit être non miscible à l'eau et moins dense qu'elle.

- Écrire le mécanisme complet de l'acétalisation sur l'exemple de votre choix.

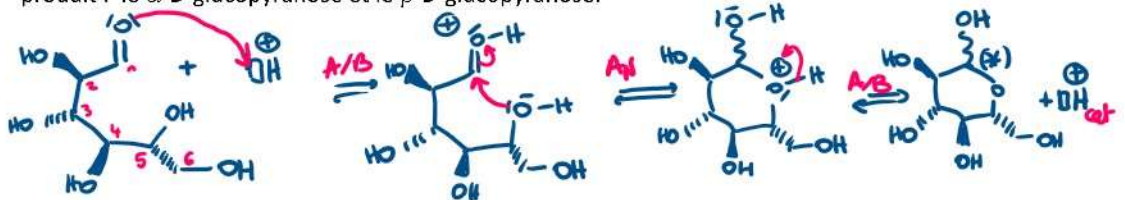


5. Comment expliquer la cyclisation de la forme ouverte du glucose sous forme de glucopyranose en milieu acide ?



Il se produit une **hémicétylisation intramoléculaire** entre la fonction aldéhyde et la fonction alcool portée par le carbone n°5.

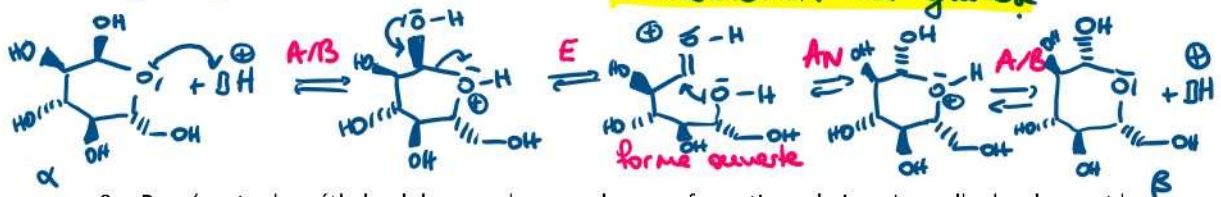
6. Écrire le mécanisme de cette cyclisation et expliquer pourquoi il existe deux configurations pour le produit : le α -D-glucopyranose et le β -D-glucopyranose.



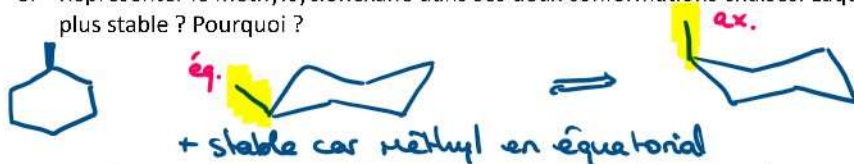
on obtient 2 configurations au niveau du C marqué (*) selon que l'At se fait par l'avant ou par l'arrière du plan de l'aldéhyde.

7. Pourquoi existe-t-il, en milieu acide, un équilibre d'interconversion entre le α -D-glucopyranose et le β -D-glucopyranose ? Comment s'appelle-t-il ? Écrire son mécanisme.

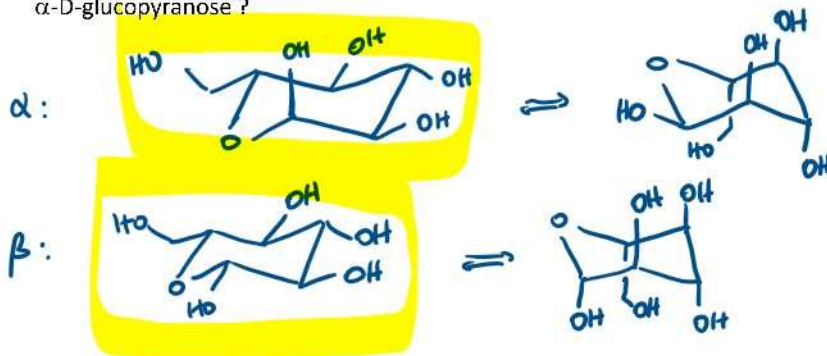
La réaction précédente étant un équilibre, on peut passer de la forme α à la forme β en repassant par la forme ouverte : c'est la **mutarotation du glucose**.



8. Représenter le méthylcyclohexane dans ses deux conformations chaises. Laquelle des deux est la plus stable ? Pourquoi ?



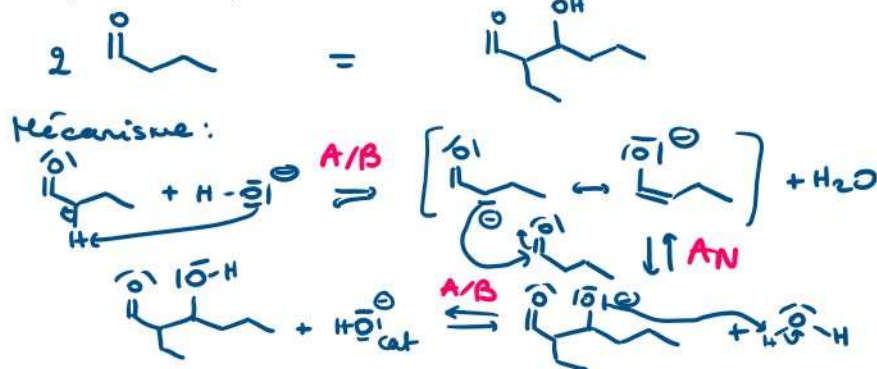
9. Représenter les conformations chaises du α -D-glucopyranose et du β -D-glucopyranose. Identifier la plus stable dans chaque cas. Expliquer alors pourquoi le β -D-glucopyranose est plus stable que le α -D-glucopyranose ?



La conformation la + stable du β est + stable que celle du α car tous ses substituants sont équatoriaux.

10. On considère l'aldolisation du butanal en présence de soude aqueuse.

a) Écrire son équation-bilan et son mécanisme.

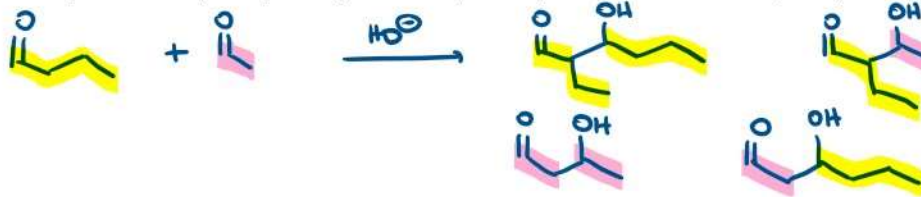


b) Pourquoi le rendement est-il plus mauvais avec une cétone qu'avec un aldéhyde ?

Le rendement est plus mauvais avec une cétone car les aldéhydes sont plus électrophiles que les cétones.

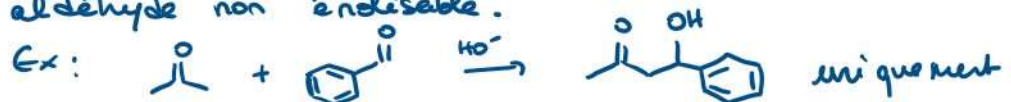
11. On souhaite à présent faire une aldolisation croisée entre deux composés carbonylés (aldéhyde ou cétone) différents.

a) Si l'on ne prend pas de précautions, on risque d'obtenir un mélange de produits, lesquels ?



b) Quelles sont les deux méthodes possibles pour n'obtenir qu'un seul produit ? Donner un exemple de chaque.

• méthode 1 : utiliser une cétone indéalisable et un aldéhyde non indéalisable.



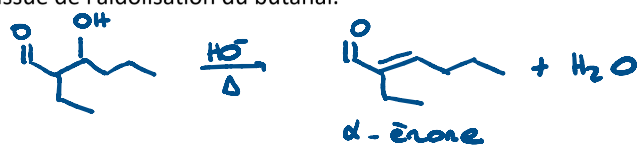
• méthode 2 : utiliser une base forte pour déprotomer totalement l'un des aldéhydes et verser cet énolate au goutte à goutte sur l'autre aldéhyde :



il faut alors réaliser une hydrolyse acide finale.

12. On réalise un chauffage prolongé à l'issue de l'aldolisation du butanal.

a) Quel est le produit obtenu ?



b) Comment s'appelle cette réaction ?

crotonisation

c) Écrire son mécanisme et le nommer.



d) Quelle est la force motrice de la réaction ?

c'est l'obtention d'une double
liaison $\text{C}=\text{C}$ conjuguée avec la $\text{C}=\text{O}$