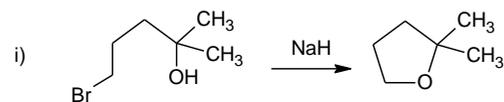
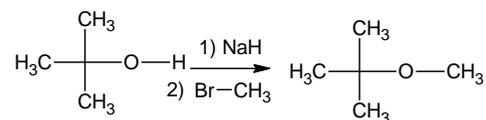
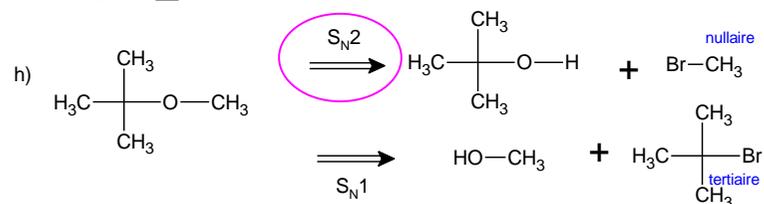
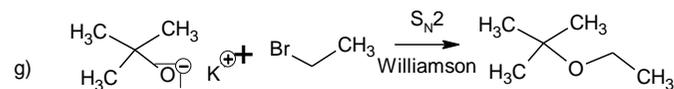
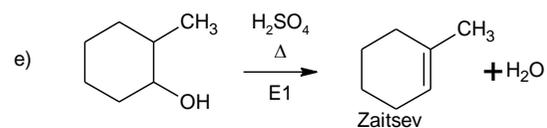
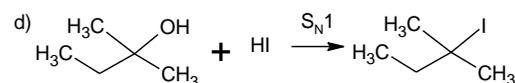
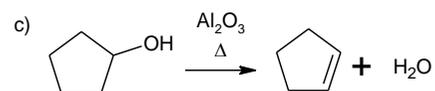
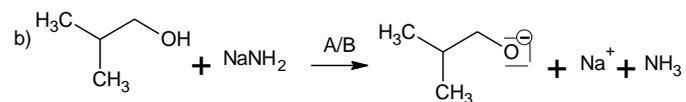
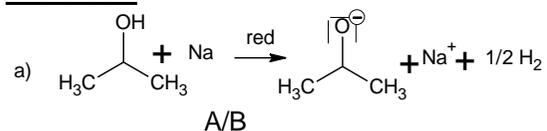


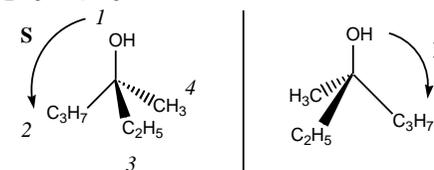
Exercice 1



Exercice 2

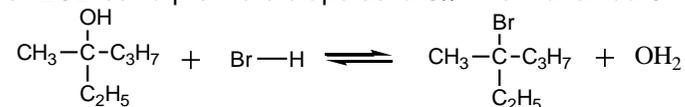
1.a) 3-méthylhexan-3-ol

b) OH > C₃H₇ > C₂H₅ > CH₃



2. a) lois de vitesse $v=k[\text{R-OH}]$, car ne dépend pas de la concentration en nucléophile \Rightarrow monomoléculaire \Rightarrow S_N1

b) cf. cours l'ECD est la première étape de la S_N1 : formation du C⁺

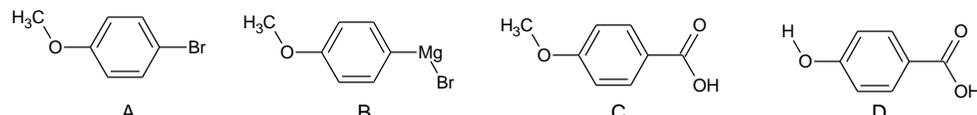


c) 3-bromo-3-méthylhexane

la S_N1 conduit à une racémisation du mélange \Rightarrow pas d'activité optique

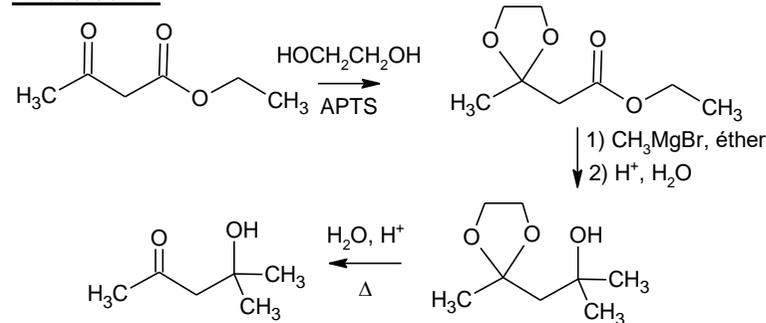
d) mécanisme peu sensible à l'encombrement stérique, cependant peut favoriser une élimination.

Exercice 3 :



L'étape 1 permet de protéger la fonction alcool qui réagirait par réaction A/B sur l'organomagnésien formé lors de l'étape 2. Il est régénéré lors de la dernière étape.

Exercice 4 :



Correction Soutien S-6 :

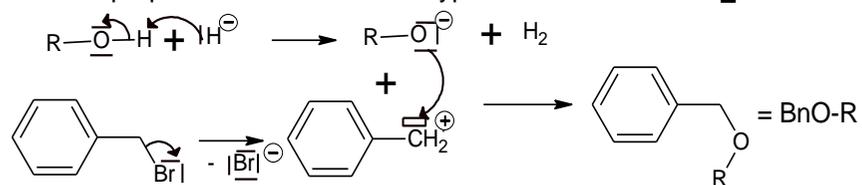
La chimiosélectivité nous indique que c'est la fonction cétone qui est la plus réactive. Or il faut faire un allongement de chaîne carbonée sur la fonction ester. Il faut donc protéger la fonction cétone au préalable.

Exercice 5 :

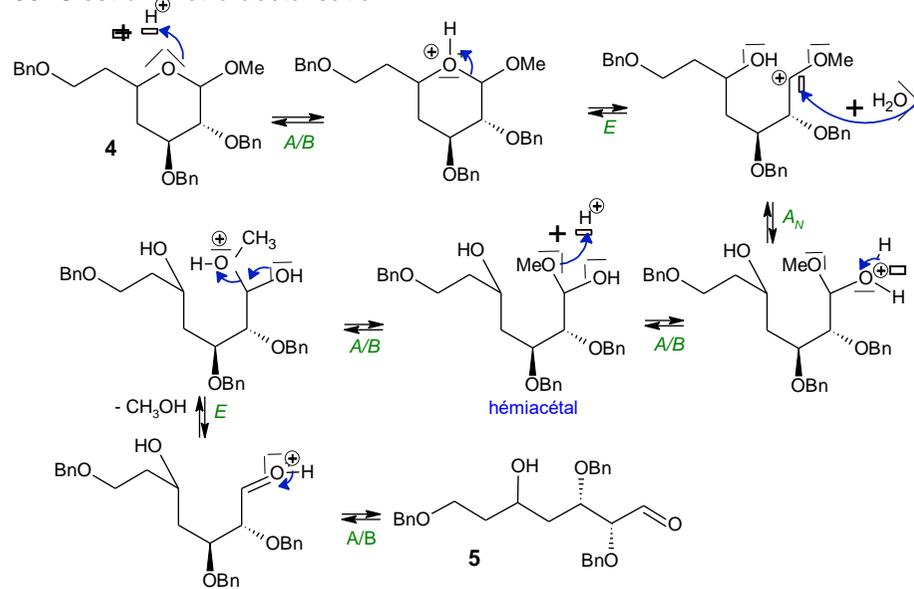
31.



32. Le RX est primaire mais benzylique \Rightarrow le C+ est stabilisé par effet +M de - Ph \Rightarrow on propose un mécanisme de type S_N1. La structure de **4** est ci-dessus.



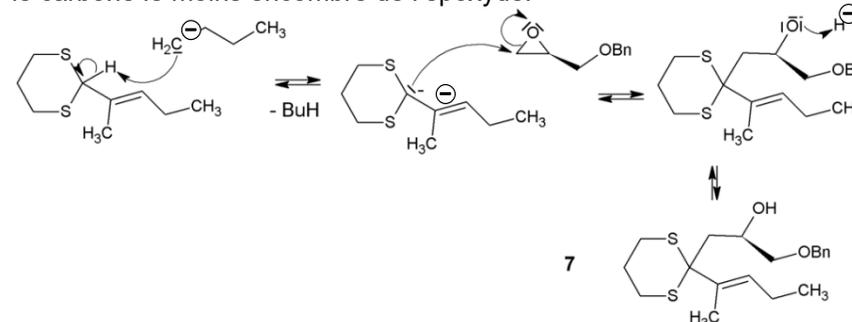
33. C'est une rétro-acétalisation



Rmq : **5** est oxydé en AC, puis il y a estérification intramoléculaire pour former **A**.

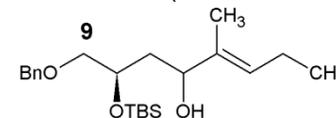
34. La stratégie organomagnésienne est une stratégie *umpolung* car dans le dérivé halogéné RX, le carbone portant l'halogène est électrophile, et devient nucléophile dans RMgX après réaction avec le magnésium. C'est bien un renversement de polarité.

35. La S_N2 sur l'époxyde est régiosélective. L'attaque du nucléophile se fait sur le carbone le moins encombré de l'époxyde.

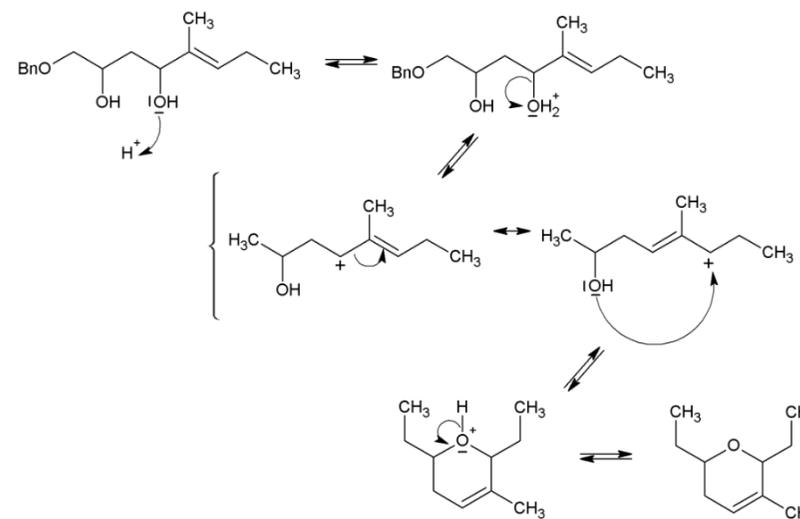


36. Le carbone de l'aldéhyde est initialement électrophile. Après action du dithiol et de la base, ce même carbone est nucléophile.

37. Il s'agit d'une réduction de cétone (NON stéréosélective).

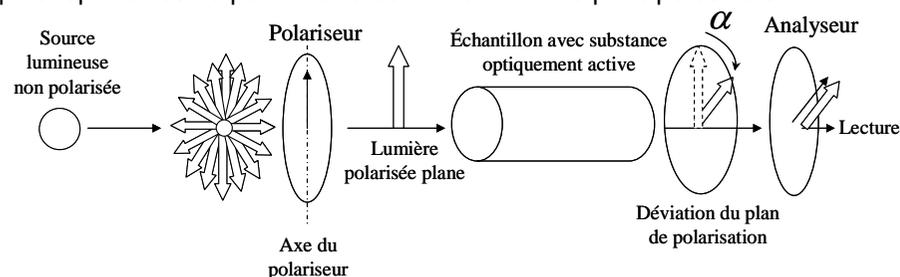


38. Lors de la 1ère étape, le H⁺ attaque les e- les plus hauts en énergie (les dnI)



Exercice 6 :

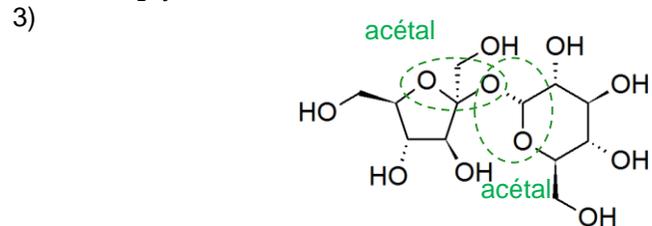
1) Pour mesurer les angles de rotation, on utilise un polarimètre. Le modèle le plus répandu est le polarimètre de Laurent dont le principe est le suivant :



2) $\alpha \rightleftharpoons \beta$
 EI C_0 0
 EF $C_0(1-\tau)$ τ
 Et $\alpha = [\alpha_\alpha]_D^{25^\circ C} \times l \times C_0(1-\tau) + [\alpha_\beta]_D^{25^\circ C} \times l \times C_0\tau$

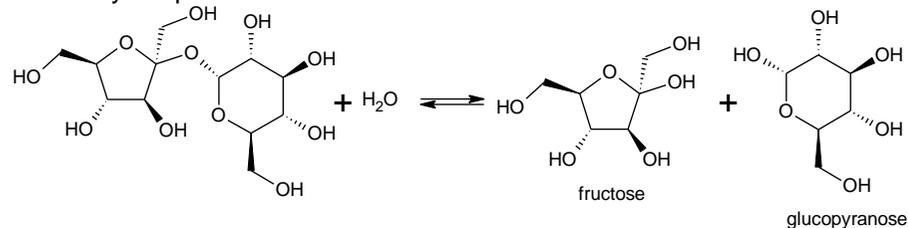
$$\tau = \frac{\alpha - [\alpha_\alpha]_D^{25^\circ C} \times l \times C_0}{([\alpha_\beta]_D^{25^\circ C} - [\alpha_\alpha]_D^{25^\circ C}) \times l \times C_0} = \frac{21 - 112 \times 1 \times 2/5}{(18.7 - 112) \times 1 \times 2/5} = 0.634$$

Alors $K = \frac{\tau}{1-\tau} = 1.76$



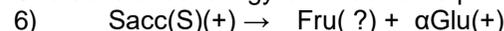
Il y a 2 fonctions acétal + 8 fonctions alcool.

4) Pour obtenir la décomposition du saccharose en glucose et fructose, il faut hydrolyser les fonctions acétal jusqu'à l'hémiacétal, c'est donc une **hydrolyse acide**. Car la réaction d'acétalisation comme la réaction de rétro-acétalisation est catalysée par H^+ .



5) Dextrogyre : substance qui dévie le plan de polarisation de la lumière vers la droite pour un examinateur qui reçoit la lumière.

Une substance lévogyre fait dévier le plan de polarisation vers la gauche.



EI C_0 0 0

EF $C_0 - \xi$ ξ ξ

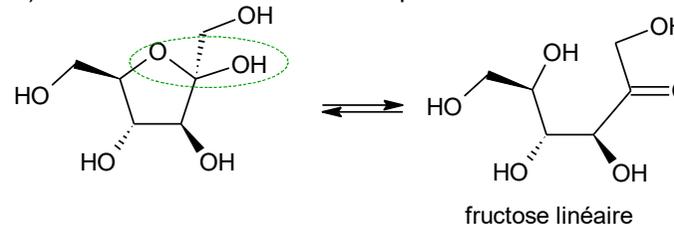
Le saccharose est dextrogyre donc (+).

Le α -glu est (+) puisque $[\alpha_\alpha]_D^{25^\circ C} = +112 \text{ } ^\circ g^{-1} mL \text{ } dm^{-1}$.

Or la solution finale est lévogyre donc (-). Elle est constituée de reste de Sacc(+), de Fru(?) et de $\alpha Glu(+)$

Donc **le fructose est lévogyre (-)**.

7) attention à la stéréochimie du produit !



8) cinétique de pseudo-ordre 1 :

$v = -\frac{d[Sacc]}{dt} = k[Sacc] \Rightarrow [Sacc] = [Sacc]_0 \exp(-kt)$

Or à $t_{1/2}$ $[Sacc]_{t_{1/2}} = [Sacc]_0/2$, alors $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ et $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 0.300 \text{ h}^{-1}$

9) $\frac{[Sacc]_t}{[Sacc]_0} = \exp(-kt)$, soit pour $t=9h$ $\frac{[Sacc]_{9h}}{[Sacc]_0} = \exp(-0.300 \times 9) = 0.0672$

Soit **6.72%** de saccharose restant au bout de 9h.