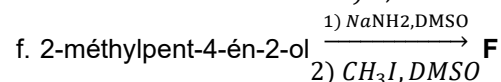
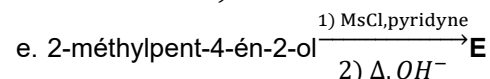
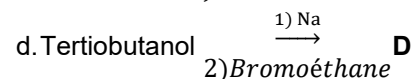
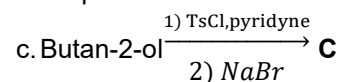
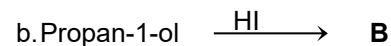
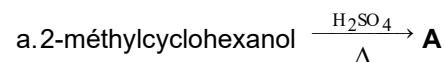


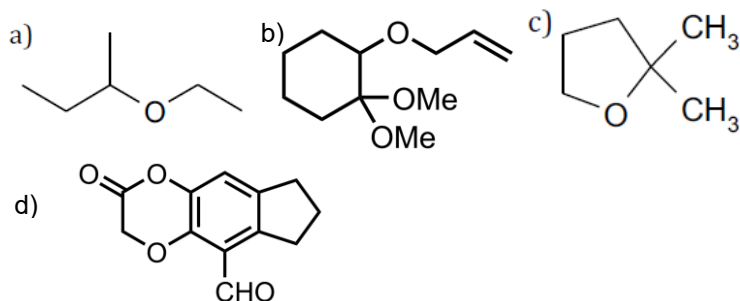
Exercice 1 : Identification de produits.

Dans les réactions suivantes, identifier les composés représentés par une lettre. Discuter du mécanisme pour les réactions de type S_N ou E.

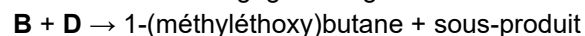
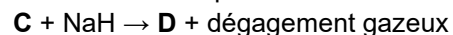
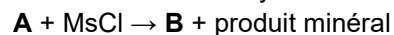


Exercice 2:

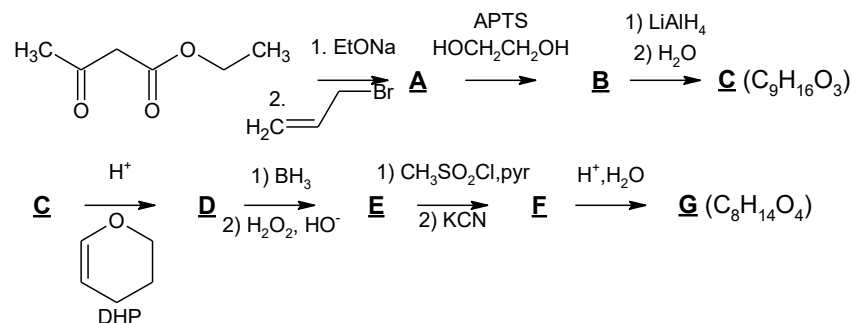
1) Proposer les synthèses les plus efficaces de chacun des éthers suivants, en employant des halogénoalcane ou des alcools comme substrats de départ. Préciser les bases utilisées, et le mécanisme associé.



2) Identifier les composés organiques **A**, **B**, **C** et **D**, et trouver les sous-produits intervenant dans la synthèse suivante :



Exercice 3:



- 1) Proposer 2 méthodes pour produire EtONa.
- 2) Donner la structure de **A** et son mécanisme de formation.
- 3) Donner la structure de **B**. Quelle fonction est créée.
- 4) Donner la structure de **C**.

Doc 1 : Réactivité relative des agents réducteurs donneur d'hydrure

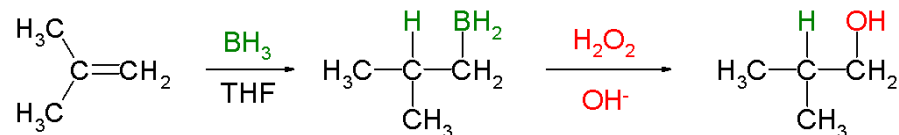
	Chlorure d'acyle	Carbonyle	Ester	Ion carboxylate
LiAlH ₄	Alcool	Alcool	Alcool	Alcool
LiAlH(OtBu) ₃	Aldéhyde	Alcool	Alcool	
NaBH ₄		Alcool		
DIBAL		Alcool	Aldéhyde	Alcool

- 5) Trouver le site de protonation du DHP, justifier. Le mécanisme se poursuit par l'A_N de l'alcool et enfin une déprotonation. Donner le mécanisme de réaction du DHP sur l'alcool ROH. Quelle fonction est créée. Donner la structure de **D**.
- 6) Donner les structures de **E**, **F** et **G**.

Doc 2 : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Hydroboration>

L'hydroboration est une réaction de chimie organique transformant un alcène en alcool par utilisation de borane, elle fut découverte par Herbert C. Brown, chimiste britannique lauréat du Prix Nobel de chimie en 1979. L'hydrogène et le groupement hydroxyle se fixent en position cis réalisant ainsi une synhydroxylation. L'hydroboration est une réaction qui suit l'inverse de la règle de Markovnikov car l'alcool se trouve sur l'atome de carbone le plus hydrogéné (le moins substitué).

Le bilan global de la réaction est le suivant:



où THF désigne le tétrahydrofurane, solvant type associé à cette réaction.

Les nitriles sont des dérivés d'acide qui par définition forme une fonction acide carboxylique par hydrolyse acide.

- 7) Identifier les étapes de protection, de déprotection et d'activation. Expliquer leur utilité.

Exercice 4:

1. La *cis*-jasnone **T** est un intermédiaire important dans le domaine de la parfumerie.

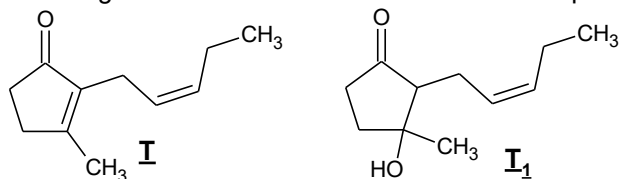
Quelles sont les caractéristiques fonctionnelles et structurales de la molécule **T** ?

2. **T** peut admettre comme précurseur la molécule **T1**. Pour cela on passe par un ester sulfonique.

- Donner les COP pour le passage de **T1** à **T** ?
- Proposer un mécanisme réactionnel pour la 2^{ème} étape.
- Peut-il se former d'autres isomères de **T** ? Si oui, préciser lesquels et discuter de leur abondance relative.
- Proposer une synthèse de **T** à partir d'une di-cétone. Critiquer cette synthèse.

3. a. La molécule **T1** peut-elle présenter plusieurs configurations ? Si oui, donner leur représentation conventionnelle de Cram, en précisant les configurations et leur relation d'isomérisation.

b. L'une de ces configurations doit-elle être choisie et isolée pour accéder à **T** ?



Exercice 5 :

On dissout 2,00 g de glucose (cristaux purs de l'isomère α) dans 5,00 mL d'eau acidifiée. Le mélange est porté au reflux pendant une heure, puis refroidi à 25°. On considère alors que les équilibres chimiques entre les différents isomères du glucose sont établis. Seuls les isomères α et β sont alors en concentration notable.

On mesure le pouvoir rotatoire de la solution obtenue dans une cuve de longueur 1,00 dm, et on obtient un angle de $\alpha = +21,0^\circ$.

Données :

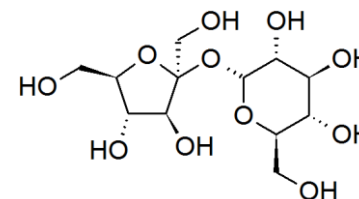
Pouvoir rotatoire spécifique de l'isomère α : $[\alpha]_D^{25^\circ} = +112^\circ \text{g}^{-1} \text{mL dm}^{-1}$

Pouvoir rotatoire spécifique de l'isomère β : $[\alpha]_D^{25^\circ} = +18.7^\circ \text{g}^{-1} \text{mL dm}^{-1}$

- Avec quel appareil mesure-t-on le pouvoir rotatoire d'une solution ? En faire un schéma de principe annoté.
- Déterminer la constante d'équilibre K° de la réaction $\alpha \text{ aq} \rightleftharpoons \beta \text{ aq}$

B) Le saccharose

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



Le saccharose

- Quelle est la nature des fonctions chimiques du saccharose ?
- 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 ? Donner le bilan.

La réaction précédente peut se produire dans le corps humain sous l'action d'une enzyme, appelée invertase. Le nom « invertase » fait référence au fait qu'au cours de cette réaction, il y a inversion du sens du plan de polarisation de la lumière polarisée, qui passe de dextrogyre à lévogyre.

- Que signifient les termes « dextrogyre » et « lévogyre » ?
- Le fructose est-il lévogyre ou dextrogyre ?
- Déterminer la structure du fructose acyclique.

- La cinétique d'hydrolyse du saccharose admet une loi de pseudo-premier ordre. Le temps de demi-réaction est $t_{1/2} = 3.33 \text{ h}$ à 25°C.
- Calculer la constante de vitesse k de la réaction.
- Quelle fraction de la concentration initiale en saccharose restera-t-il après 9 h ?