

TD S-6 correction

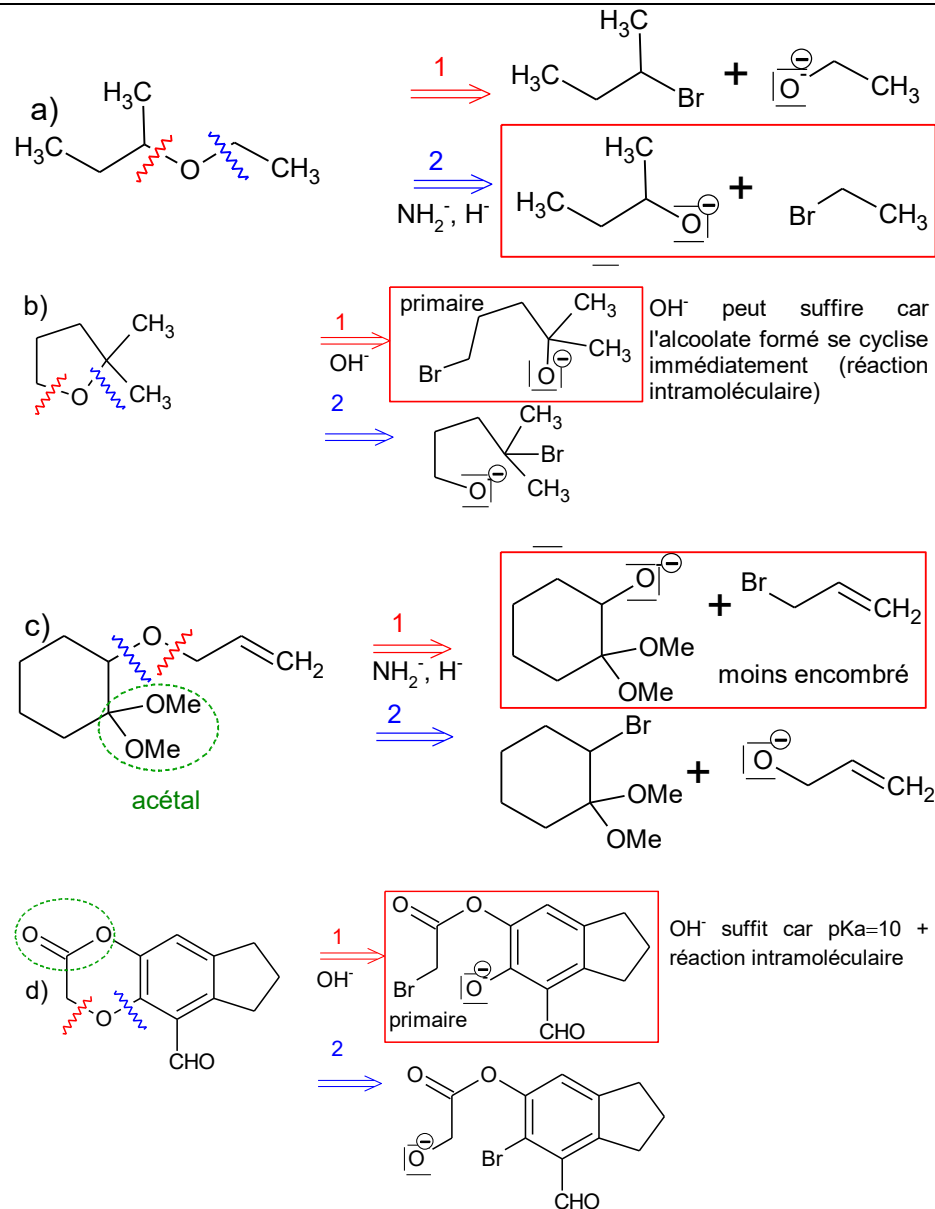
Exercice 1 : Identification de produits.

a.	Δ, milieu acide Alcool II^{aire} : E₁
b.	
c.	R 2ndaire Bon Nu : S_N2
d.	R 1^{aire} -Br S_N2
e.	Δ, bonne base E2
e.	R nul^{la}ire S_N2

Exercice 2:

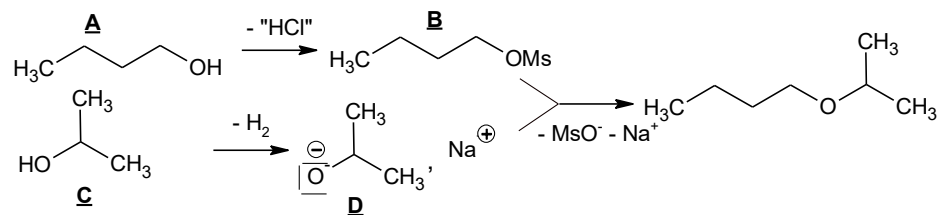
1) Pour former un éther oxyde efficacement, il faut privilégier une synthèse de Williamson, entre :

- 1 alcoolate
- 1 RX de **préférence primaire et peu encombré** pour favoriser une S_N2



TD S-6 correction

2)

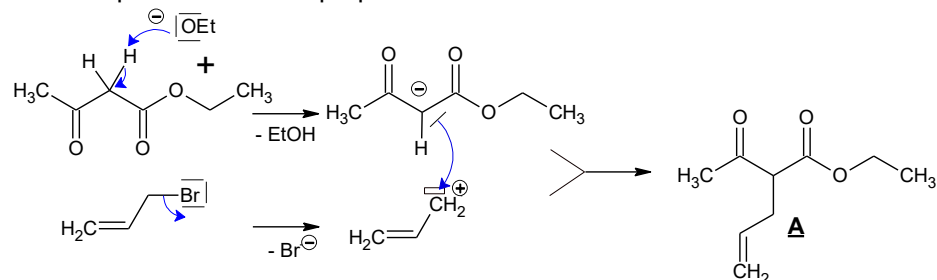


Exercise 3:

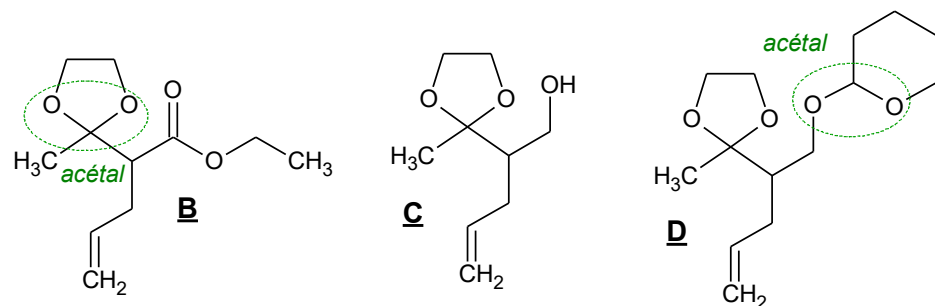
1) par réduction par un alcalin : $\text{EtOH} + \text{Na} \rightarrow \text{EtONa} + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$

par réaction A/B avec une base forte (NaH ou NaNH₂) : EtOH + NaH → EtONa + H₂(g)

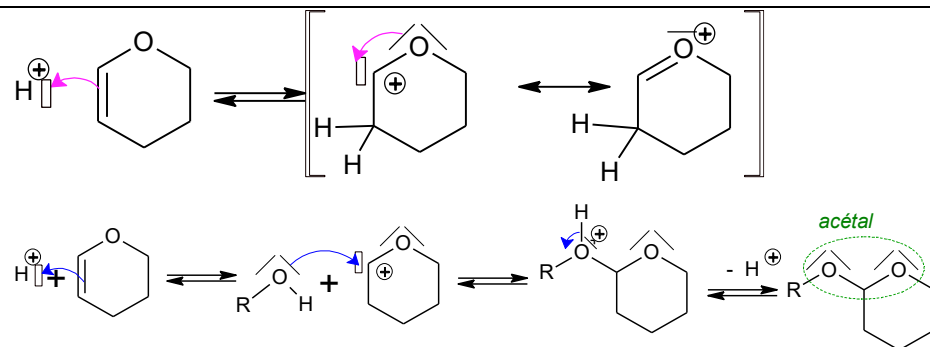
2) alkylation d'une cétone (chap O2), le RBr est primaire mais le C⁺ est stabilisé par effet +M : on propose une S_N1 :



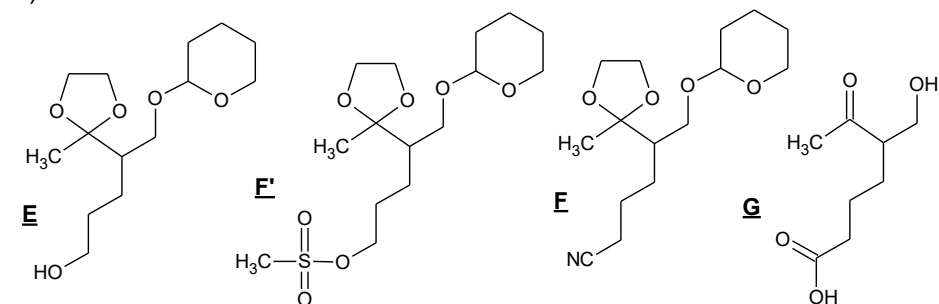
3) **B** est formé par une réaction d'acétalisation : la fonction créée est un acétal.



4) le site de protonation conduit au carbocation le plus stable cad celui conjugué avec le dnl du O qui a un effet +M.



5)



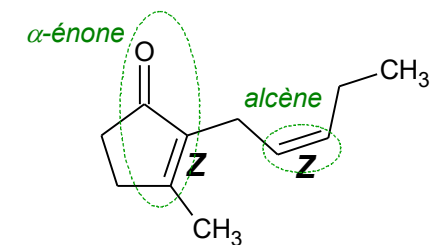
6) L'étape **A** → **B** est une protection de la fonction cétone pour éviter sa réduction par LiAlH_4 . L'étape **C** → **D** est la protection de la fonction alcool pour éviter sa réaction avec $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$.

Les déprotection ont eu lieu lors de l'étape **F** → **G**.

L'étape **E** → **F** est une activation de la fonction alcool (en milieu NON acide car cela aurait déprotéger les fonctions précédentes par rétro-acétalisation).

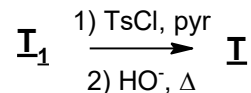
Exercise 4:

1.

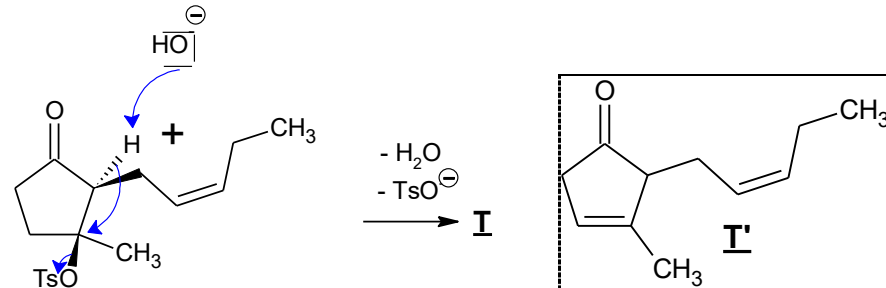


TD S-6 correction

2. a.



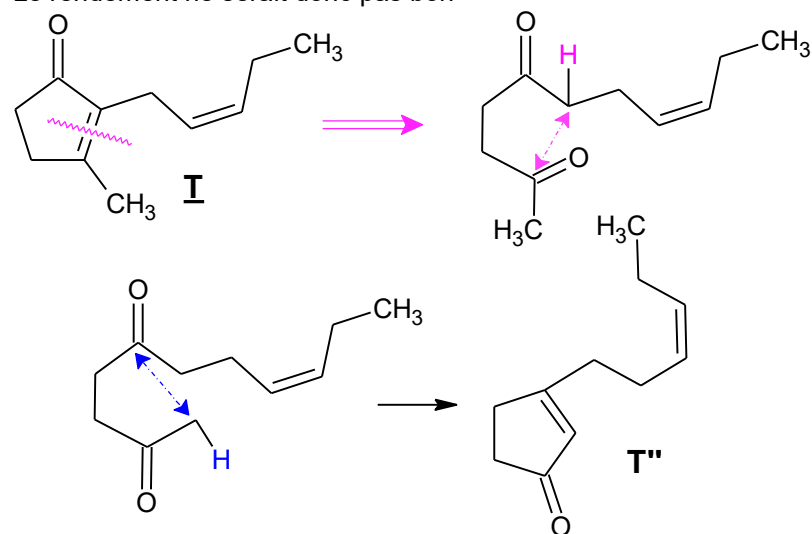
b. la base est forte : c'est une E2



c. Il pourrait aussi se former T' , mais il est moins stable que T car NON conjugué. D'après la règle de Zaitsev, on obtient majoritairement T .

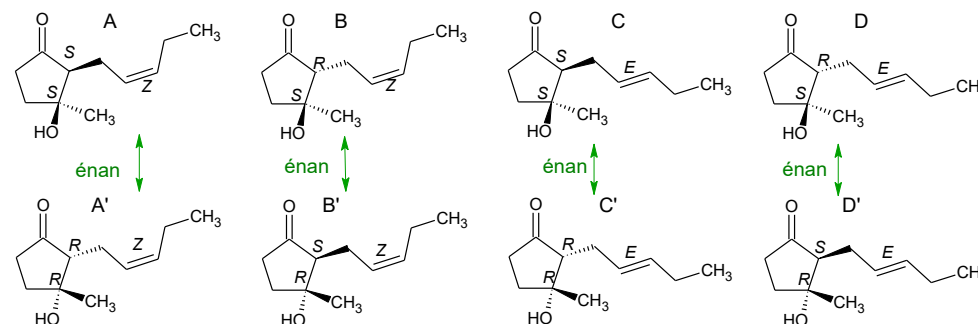
d. On peut obtenir T par une condensation aldolique. Le problème c'est que T_1 possède 2 cétones, avec chacune 2 C qui portent des H énolesables. ceci conduit à la formation de 4 α -étones possibles : 2 avec un cycle à 5 C T et T' (les plus stables) + 2 avec un cycle à 3 C.

Le rendement ne serait donc pas bon



3.a. T_1 possède 2 C^* + 1 $\text{C}=\text{C}$ pouvant être Z ou E at aucune symétrie, il y a donc $2^3 = 8$ stéréoisomères. Chaque stéréoisomère a 1 unique énantiomère, et 6 diastéréoisomères (les 6 autres).

Entre 2 énantiomères, on **inverse TOUS les C^*** mais **pas la configuration de la $\text{C}=\text{C}$** .



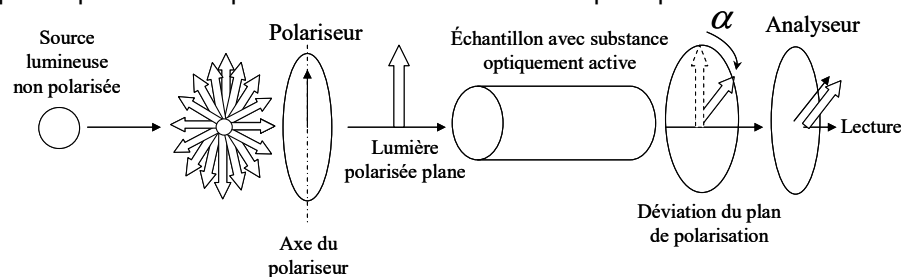
d. T étant de configuration Z/Z, il faut que :

- la $\text{C}=\text{C}$ exocyclique soit Z, ce qui correspond aux stéréoisomères A, B, A' et B'.
- la $\text{C}=\text{C}$ intracyclique est formée par une E2 qui est diastéréospécifique. il faut que le OH et le H partant soient en ANTI, ce qui correspond aux stéréoisomères A, C, A' et C'.

Les 2 énantiomères de T_1 qui conduisent à T sont donc A et A'.

Exercice 5

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)	α	$\rightleftharpoons$	β
EI	C_0		0
EF	$\text{C}_0(1-\tau)$		τ

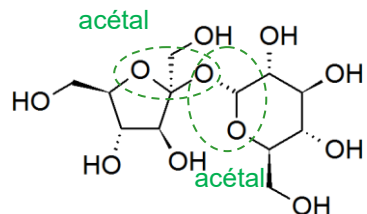
TD S-6 correction

$$\text{Et } \alpha = [\alpha]_D^{25^\circ\text{C}} \times l \times C_0(1 - \tau) + [\alpha]_D^{25^\circ\text{C}} \times l \times C_0\tau$$

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

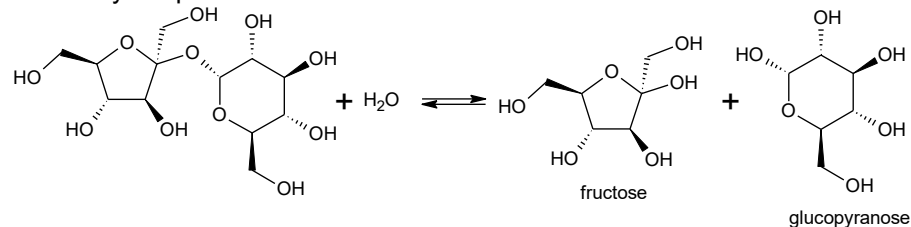
Alors $K = \frac{\tau}{1-\tau} = 1.76$

3)



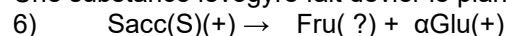
Il y a 2 fonctions acétal + 8 fonctions alcool.

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

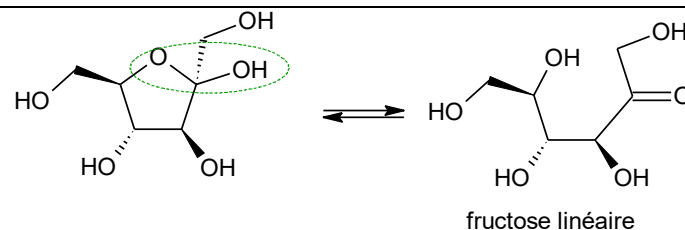
Le saccharose est dextrogyre donc (+).

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

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

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

7) attention à la stéréochimie du produit !



8) cinétique de pseudo-ordre 1 :

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

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

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

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