

Exercice 1 :

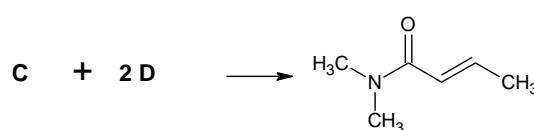
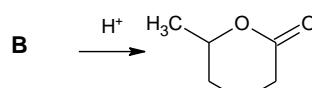
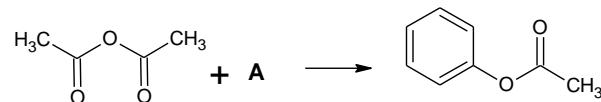
1) Donner les produits des étapes suivantes

- Action de CrO_3 , pyridine sur le 2-méthylpropan-1-ol.
- Action du permanganate en milieu acide sur le 2-méthylpropan-1-ol. Comment s'arrêter à l'aldéhyde ?
- Action du tétrahydruroaluminate de lithium sur la butanone, suivie d'une hydrolyse acide, combien d'équivalent de LiAlH_4 ont réagi sur 1 cétone.
- Action du tétrahydruroaluminate de lithium sur le 4-oxopentanoate d'éthyl, suivie d'une hydrolyse acide, combien d'équivalent de LiAlH_4 ont réagi sur 1 cétone.
- Action du tétrahydruroborate de sodium sur le 4-oxopentanoate d'éthyl, suivie d'une hydrolyse acide, combien d'équivalent de NaBH_4 ont réagi sur 1 4-oxopentanoate d'éthyl.

2) Donner 1 voie de synthèse pour la formation 5-hydroxypentan-2-one à partir du 4-oxopentanoate d'éthyl. Aucun mécanisme n'est demandé seules les COP de chaque étape sont attendues.

3) Compléter les séquences suivantes :

- a. acide propanoïque + ammoniac $\xrightarrow{\Delta}$ A $\xrightarrow[100^\circ\text{C}]{\Delta}$ B $\xrightarrow[\Delta]{\text{P}_2\text{O}_5}$ C
- b. éthanamine + chlorure d'éthanoyle, en présence de pyridine. Quel est le rôle de la pyridine ?
- c. 2-bromobutane + cyanure de potassium \longrightarrow A $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{H}^+}$ B
- B $\xrightarrow[\text{H}^+]{\text{EtOH}}$ C $\xrightarrow[2\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}]{1)\text{LiAlH}_4}$ D
- d. butanoate de propyle $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{Na}^+ + \text{HO}^-}$
- 4) trouver les réactifs A à D manquants :

**Exercice 2 : L' aspartame est un substitut du sucre utilisé dans les régimes hypoglucidiques.**

On note A l'acide 2-aminobutanedioïque et B l'acide 2-amino-3-phénylpropanoïque.

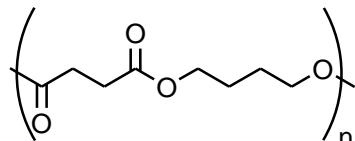
- Ecrire la formule développée de ces corps.
 - Le composé B comporte deux stéréoisomères. Les représenter et déterminer leur descripteur stéréochimique.
 - B réagit sur le méthanol en catalyse acide pour donner C. Donner la formule de C.
 - Enfin A réagit sur C. Montrer que l'on peut obtenir deux isomères de constitution de formules brutes $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$. L'aspartame est parmi ces deux composés celui dont le groupe carboxyle est relié à un groupe méthylène -CH₂- . Préciser alors la formule développée de l'aspartame.
 - Justifier l'ordre des réactions :
- B \rightarrow C puis A + C \rightarrow aspartame + divers
- par rapport à l'ordre :
- A + B \rightarrow D puis D + CH₃OH \rightarrow aspartame + divers

Exercice 3 : trouver les formules des corps obtenus au cours des synthèses suivantes :

- a. $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ $\xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}}$ (B) $\xrightarrow{\text{SOCl}_2}$ (C) $\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ (D)
- b. benzaldéhyde $\xrightarrow{\text{MnO}_4^-}$ (B) $\xrightarrow{\text{PCl}_5}$ (C)
- (B) $\xrightarrow{\text{LiAlH}_4}$ (D) $\xrightarrow{(C)}$ (E)

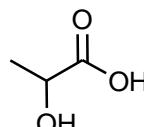
Exercice 4 : les polymères

- Le PBS ou poly(butylène succinate) est un polymère biodégradable qui sert dans l'élaboration des films, emballages et sacs. Sa structure est donnée ci-dessous.



- a) Identifier les fonctions présentes.
 b) Donner la structure du ou des monomères
 c) Dessiner le trimère
 2) L'acide polylactique ou PLA est un polymère entièrement biodégradable utilisé dans l'emballage alimentaire (œufs, eau minérale, fruits et légumes, ...). En effet, l'acide polylactique est un produit résultant de la fermentation des sucres ou de l'amidon sous l'effet de bactéries synthétisant l'acide lactique. Dans un second temps, l'acide lactique est polymérisé par un nouveau procédé de fermentation, pour devenir de l'acide polylactique.

- a) La structure de l'acide lactique est donnée ci-dessous. Combien possède-t-elle d'isomères de configuration ? Dessiner l'isomère R.



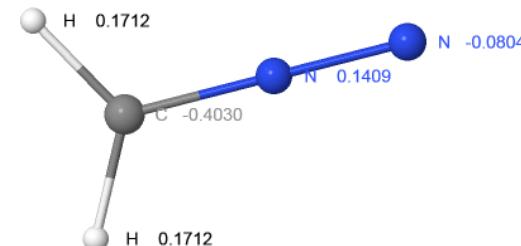
- b) Quelle(s) fonction(s) possède l'acide lactique. Quelle réaction met en jeu ces fonctions ? Quelle fonction est- alors créée ?
 c) Dessiner le dimère puis le trimère.
 d) En déduire la structure du n-mère.

Exercice 5 : Action du diazométhane sur un acide carboxylique

Le traitement de l'acide éthanoïque par une solution éthérée de diazométhane (enchaînement H_2CN_2) conduit à un dégagement gazeux et un produit A dont le spectre IR ne présente pas de bande au-delà de 3100 cm^{-1} mais présente une bande fine et intense vers 1740 cm^{-1} . Son spectre RMN comporte deux singulets intégrant chacun pour 3 H.

1. Proposer 2 structures de Lewis pour le diazométhane.

2. En déduire que le diazométhane possède 2 sites basiques. La réaction est sous contrôle de charge. À l'aide de la répartition des charges de Mulliken obtenue par calcul, indiquer la forme mésomère modélisant le mieux cette réactivité.

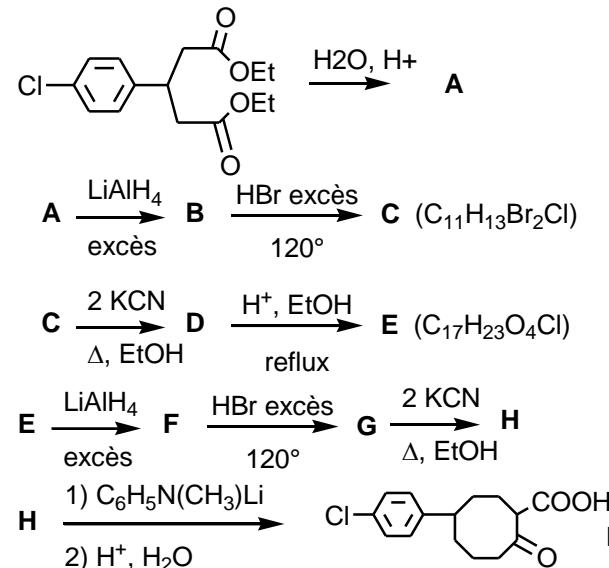


<http://www.ict.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/fr/index-fr.shtml>

3. La première étape entre l'acide éthanoïque et le diazométhane est une réaction acide-base, la seconde une S_{N} . Donner le mécanisme de formation de A. Quelle est la nature du dégagement gazeux ?

Exercice 6 :

Identifier les produits successifs de la synthèse suivante :



Exercice 7 : Substitutions nucléophiles et mésylates ; autour de l'oxyde de propylène (d'après BCPST) :

- Donner la représentation de Cram du (R) oxyde de propylène.
- Préciser le nombre de signaux présents dans le spectre RMN ^1H de l'oxyde de propylène, et indiquer les intégrations et les multiplicités.
- La voie la plus directe d'obtention de l'oxyde de propylène est l'oxydation du propène. Quel réactif permet cette transformation ? Cette méthode permet-elle d'obtenir un seul des énantiomères ?



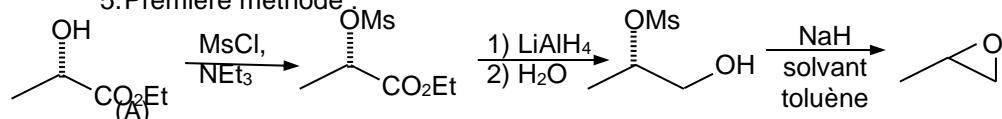
Une alternative consiste à utiliser l'ester éthylique de l'acide lactique (A) comme précurseur. Un seul énantiomère (issu de l'énantiomère naturel de l'acide lactique) étant disponible commercialement, deux méthodes ont été développées pour accéder sélectivement aux deux énantiomères de l'oxyde de propylène.

On précise la formule du chlorure de méthane sulfonyle $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ noté MsCl qui sera utilisé lors des deux méthodes :

4. Préliminaire :

- lors de l'action d'un alcool R-OH sur MsCl (en présence de triéthylamine, base aidant la déprotonation), on obtient R-OMs ; écrire la formule de Lewis de ce composé ; proposer un mécanisme pour son obtention.
- Montrer que le mésylate MsO^- est un bon groupe partant lors d'une S_{N} sur un composé du type R-OMs .

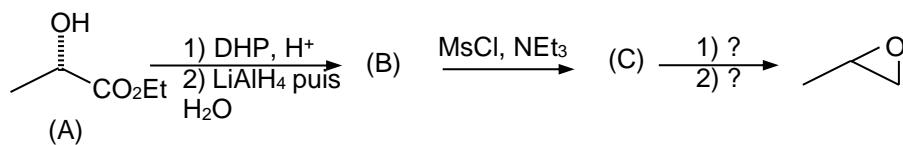
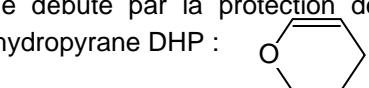
5. Première méthode :



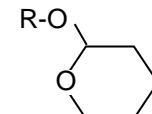
Préciser le mécanisme de la dernière étape et la configuration absolue du carbone asymétrique obtenu.

6. Deuxième méthode :

Elle débute par la protection de la fonction alcool du précurseur, par le dihydropyrane DHP :



- quelle autre méthode de protection de la fonction alcool connaissez-vous ? Préciser le mécanisme et les conditions opératoires pour cette autre méthode.
- Proposer un mécanisme pour la protection effectuée ici, en notant R-OH l'alcool, et sachant que l'on obtient finalement un composé du type représenté ci-contre :



- Donner les structures de (B) et (C). Pourquoi la protection de la fonction alcool était-elle nécessaire ?
- Proposer les conditions opératoires de la dernière étape, permettant d'obtenir l'énantiomère de l'oxyde de propylène obtenu au 5).
- Expliquer la régiosélectivité observée lors de l'action du méthanol sur l'oxyde de propylène en milieu acide ou basique, en proposant un mécanisme dans chaque cas :

