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.

a. Alcool isopropylique $\xrightarrow{Na}$ B

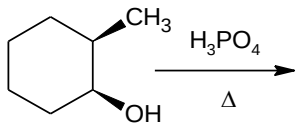
b. 2-méthylpropan-1-ol + $NaNH_2 \rightarrow$ C + produit inorganique

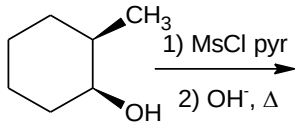
c. Cyclopentanol $\xrightarrow[300°C]{Al_2O_3}$ D

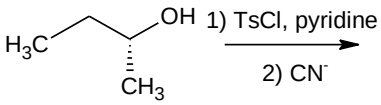
d. 2-méthylbutan-2-ol + HI → E + produit inorganique

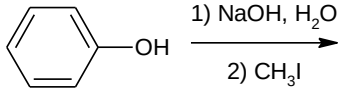
e. Méthanol + tribromure de phosphore → H + produit inorganique

f. tertiobutylate de potassium + bromoéthane → I + produit inorganique

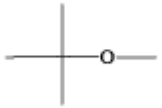
g. 

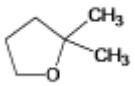
h. 

i. 

j. 

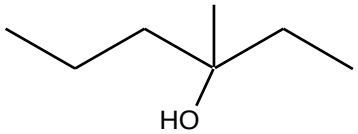
Proposer la meilleure voie de synthèse pour chacun de ces étheroxydes :

k) 

l) 

Exercice 2 : Suite réactionnelle

1. Un composé **A** a la formule semi-développée suivante :



a) Nommer le composé **A**

b) Représenter les différentes configurations de **A** ; préciser leurs configurations absolues.

2. L'acide bromhydrique est mis à réagir, en milieu aqueux, sur le composé **A** et conduit à un dérivé bromé **B**.

a) L'addition supplémentaire d'acide bromhydrique au mélange réactionnel est sans influence sur la vitesse de la réaction. Quelle information cette constatation apporte-t-elle sur le mécanisme de la réaction ?

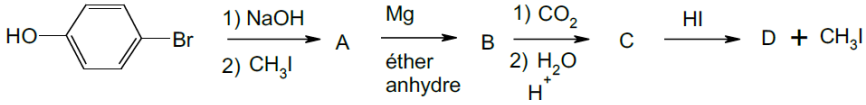
b) Donner le mécanisme de cette réaction en précisant l'étape limitante.

c) Nommer le produit de la réaction.
Ce produit possède-t-il une activité optique ?

d) Ce type de réaction est-il sensible à l'encombrement stérique ? Justifier la réponse.

Exercice 3:

Identifier les produits A, B, C et D de la suite de réactions ci-dessous.
Expliquer l'utilité de la première étape.

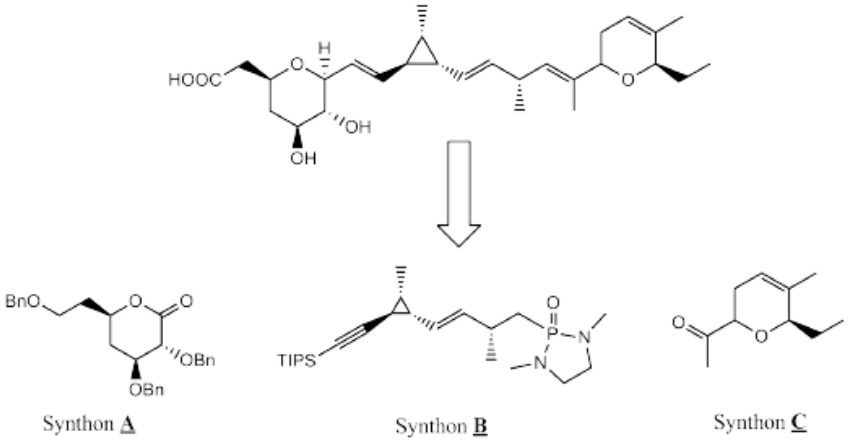


Exercice 4 :

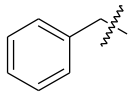
Proposer une séquence réactionnelle de formation du 4-hydroxy-4-méthyl-pentan-2-one à partir du 3-oxobutanoate d'éthyle et de tous réactifs et solvants nécessaires.

Exercice 5 : Synthèse de l'ambruticine

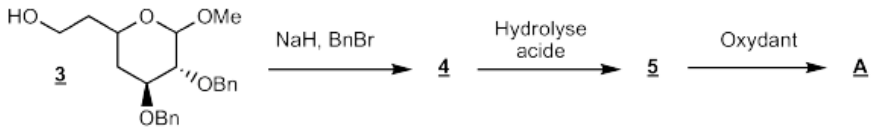
L'ambruticine est une molécule antifongique isolée en 1977 de *Polyangium cellulosum*. Elle présente une activité puissante contre une large gamme de pathogènes. L'analyse rétrosynthétique est la suivante :



Bn désigne le groupe benzyle : Ph-CH_2-



On étudie dans un premier temps la séquence réactionnelle conduisant au composé **A**. Le composé **1** est obtenu à partir du glucose en quelques étapes. Il subit les transformations suivantes pour conduire au composé **A**.



Le composé **3** est converti en composé **A** à l'aide de trois étapes. On rappelle que le groupement –OBn est inerte vis-à-vis d'une hydrolyse acide.

31. Nommer les fonctions chimiques présentes sur le composé **3** en les localisant sur la molécule.

32. Écrire la structure du composé **4** issu de l'action de NaH puis de Bn-Br sur le composé **3**. Écrire le mécanisme de la réaction.

33. Proposer une structure pour le composé **5** ainsi qu'un mécanisme pour sa formation.

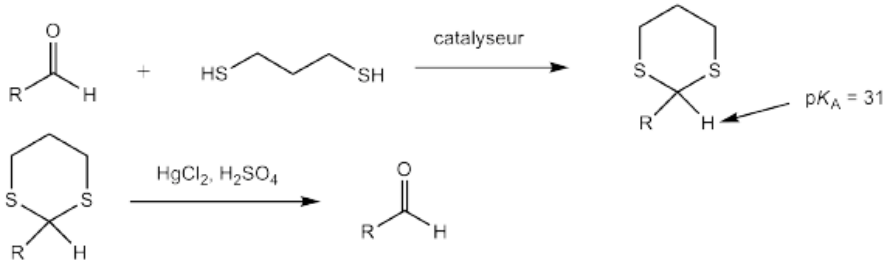
On s'intéresse à présent à la synthèse du composé **C**. Pour traiter cette synthèse, on s'appuiera sur les **documents 7 à 9**. La séquence réactionnelle conduisant au composé **C** est détaillée dans le document 9.

Document 7 : umpolung

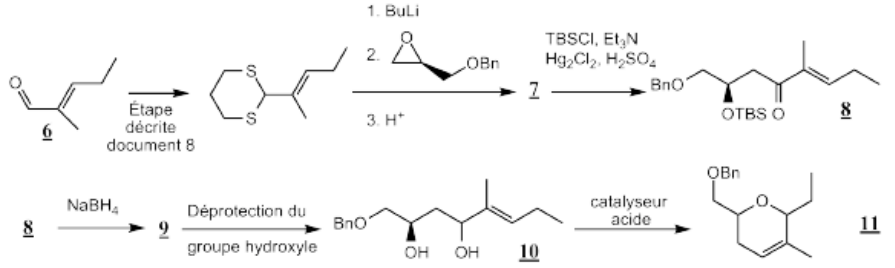
D'après Encyclopédie gratuite

En chimie organique, l'umpolung (/umpoluŋ/ de l'allemand, renversement de polarité) est une modification chimique qui a pour but d'inverser la polarité d'un groupe fonctionnel. Cette modification permet l'application de réactions secondaires qui n'auraient pas été possibles autrement. Ce concept a été introduit par Seebach et Corey. **Des applications classiques de l'umpolung peuvent être trouvées dans l'utilisation des réactifs de Grignard (appelés encore organomagnésiens mixtes)** ou la condensation benzoïnique.

Document 8 : Utilisation des dithiols en chimie organique.



Document 9 : Séquence réactionnelle conduisant au composé **C**



Le butyllithium (BuLi) est une base très forte. Le pK_A du couple associé est de l'ordre de 50.

Des étapes complémentaires non étudiées ici conduisent au composé **C**.

Le groupement TBS permet de protéger un groupe hydroxyle.

34. Commenter la phrase en gras dans le document 7.

35. A l'aide des documents, proposer une structure pour le composé **7** en précisant la stéréochimie et un mécanisme pour sa formation. Justifier les éventuelles sélectivités observées.

36. Expliquer en quoi l'obtention du composé **7** à partir du composé **6** utilise la stratégie umpolung.
37. Donner la structure du composé **9**. De quel type de réaction s'agit-il ?
38. Proposer un mécanisme expliquant la formation du composé **11** à partir du composé **10**. Le catalyseur acide pourra être modélisé par l'ion H^+.

Exercice 6: Le Saccharose

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 α = +21,0°.

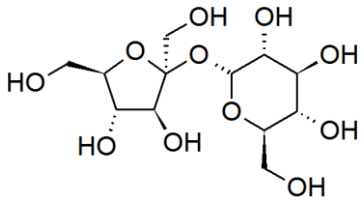
Données :

Pouvoir rotatoire spécifique de l'isomère alpha : $[\alpha_\alpha]_D^{25°C}$ = +112 °g^{-1} mL dm^{-1}
Pouvoir rotatoire spécifique de l'isomère bêta : $[\alpha_\beta]_D^{25°C}$ = +18.7 °g^{-1} mL dm^{-1}

1) Avec quel appareil mesure-t-on le pouvoir rotatoire d'une solution ? En faire un schéma de principe annoté.
2) Déterminer la constante d'équilibre $K°$ de la réaction α aq ⇆ β 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

3) Quelle est la nature des fonctions chimiques du saccharose ?
4) 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.

5) Que signifient les termes « dextrogyre » et « lévogyre » ?
6) Le fructose est-il lévogyre ou dextrogyre ?
7) Déterminer la structure du fructose acyclique.
1) La cinétique d'hydrolyse du saccharose admet une loi de pseudo-premier ordre. Le temps de demi-réaction est $t_{1/2}$ = 3.33 h à 25°C.
8) Calculer la constante de vitesse k de la réaction.
9) Quelle fraction de la concentration initiale en saccharose restera-t-il après 9 h ?