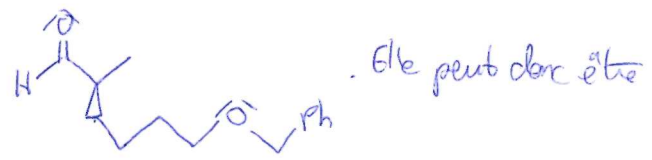
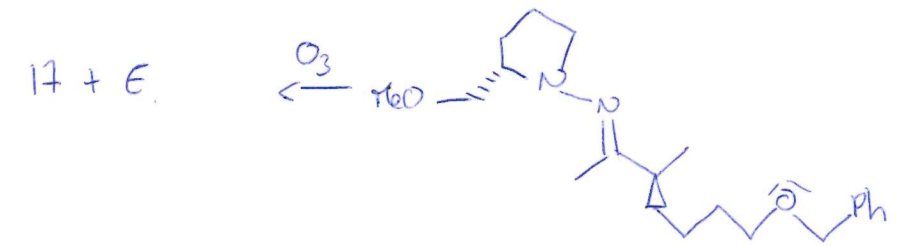
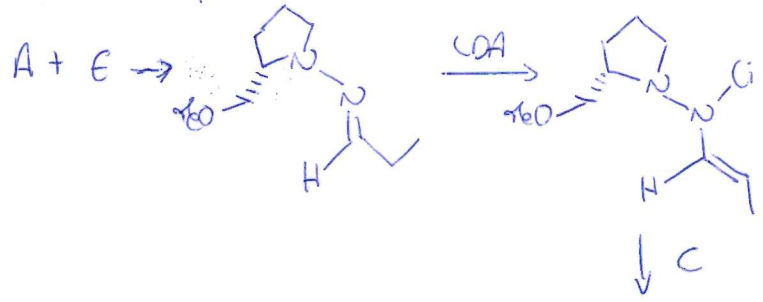


Exercice n° 1

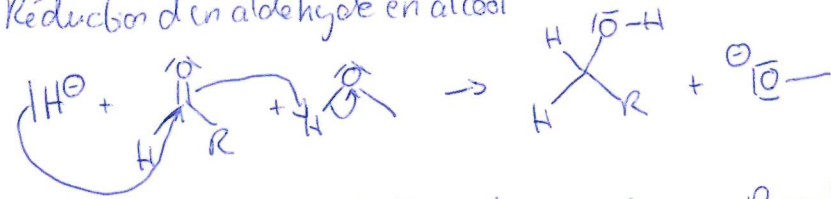
1. L'espèce 17 équivaut à



obtenue par la séquence :



2. Réduction d'un aldéhyde en alcool



3. Le composé 18 est de polarité analogue à 17, mais il peut en plus effectuer des liaisons hydrogène avec la silice. Il sera donc plus retenu par la plaque, et présentera donc un rapport frontal (distance parcourue divisée par la distance parcourue par l'éluant) plus faible. La ligne la plus basse correspond donc à 18, la plus haute à 17.

①

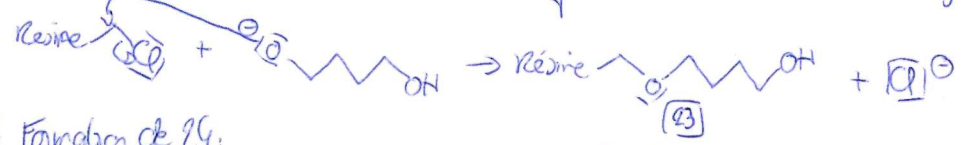
On constate qu'après 15 minutes le milieu ne semble plus évoluer, la transformation peut alors être considérée comme terminée. En négligeant la petite tâche supérieure au niveau du dépôt 3 on peut la considérer totale.

Rq: Le dépôt 2, appelé co-dépôt, sert à vérifier que les espèces déposées ne s'influencent pas mutuellement dans leur migration.

Le silylation doit être effectuée avant la débenzylation car dans le cas contraire il y aurait compétition entre les deux fonctions alcool pour la silylation.

1. [22] est le produit de la réaction acido-basique qui s'accompagne de la formation de dihydrogène:  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}^\ominus$  [22].

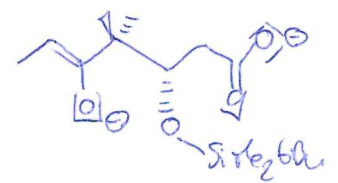
2. Formation de 23 par  $\text{S}_{\text{N}}2$  (en absence d'information sur la classe de l'halogénéoalcane



3. Formation de 24:

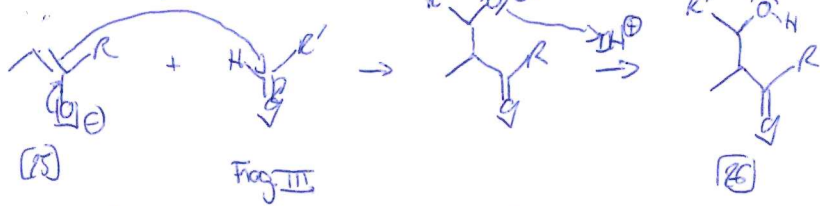


4. Structure de l'endote [25]



Deux équivalents de COA sont nécessaires car le premier va déprotoner l'acide carboxylique.

Réaction de formation de 26: Aldolisation

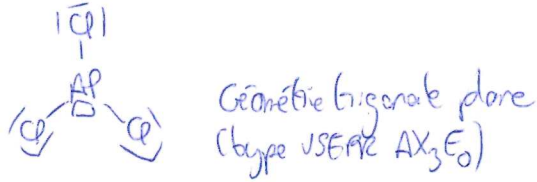


2. La transformation 26 → 27 est une esterification. Pour améliorer son rendement, deux stratégies sont possibles :

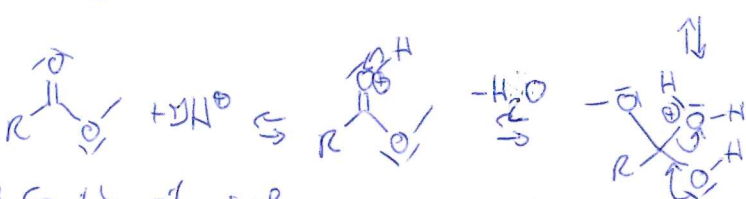
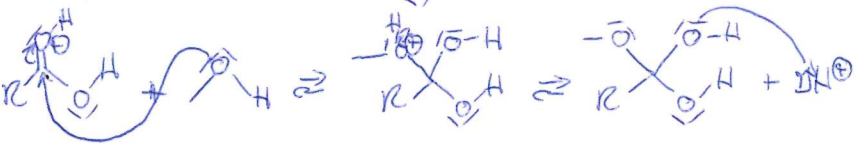
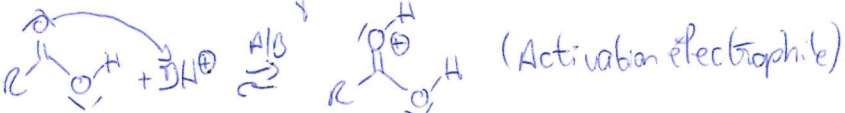
- Déplacer l'équilibre en éliminant l'eau à l'aide d'un appareil de Dean-Stark
- Transformer 26 en chlorure d'acyle à l'aide de  $\text{SOCl}_2$  puis faire réagir le fragment II

Entraînement 2

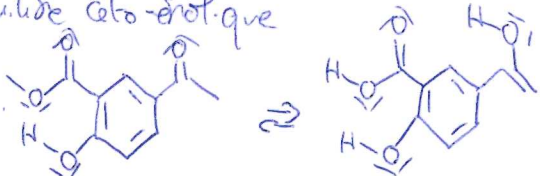
1. Structure de Lewis de  $\text{APCl}_3$  :



2. B → C est une esterification

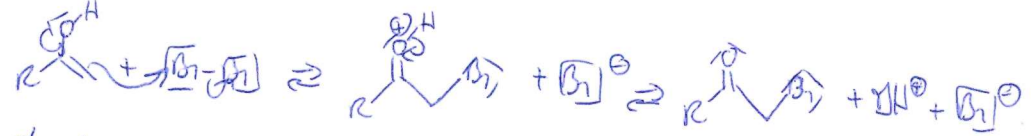


3. Equilibre keto-enolique



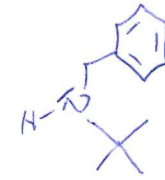
3

1. Proposition de mécanisme de bromation



2. Structure du réactif E :

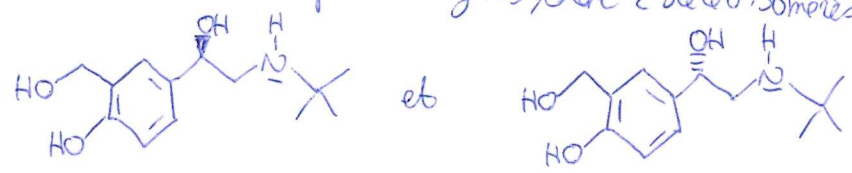
Réaction de substitution nucléophile



6. F → G peut être réalisée avec  $\text{LiAlH}_4$ , qui réduit le cétone et l'ester.

7. Lors de la transformation F → G, les bandes associées aux elongations des liaisons C=O disparaissent (vers  $1720 \text{ cm}^{-1}$ )

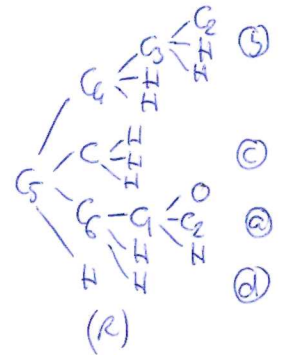
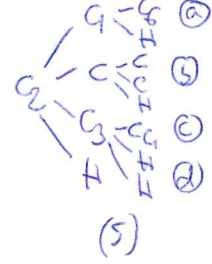
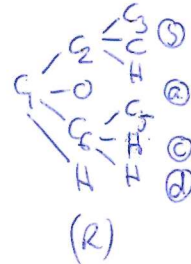
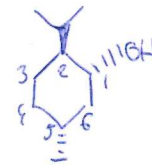
8. Le salubromol contient un atome de carbone asymétrique, et les liaisons doubles C=C ne sont pas stéréogènes, donc 2 stéréoisomères :

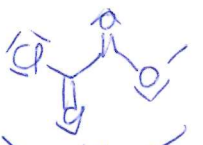


La stéréochimie est créée lors de l'étape F → G, a priori sans sélectivité particulière. Les deux énantiomères sont présents en même quantité.

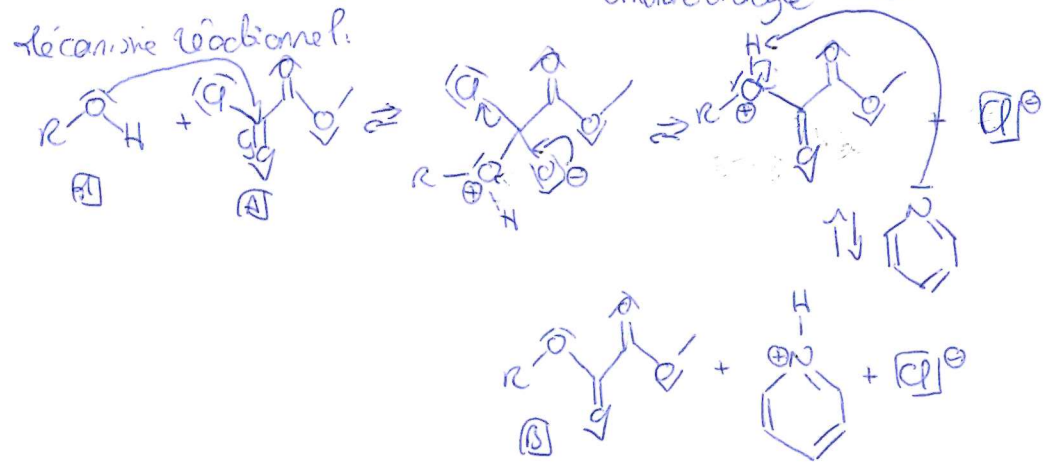
Entraînement 3

1. Stéréodescripteurs du (-)-menthol



2 Fonctions du chloroacrylate de méthyle :  (D)

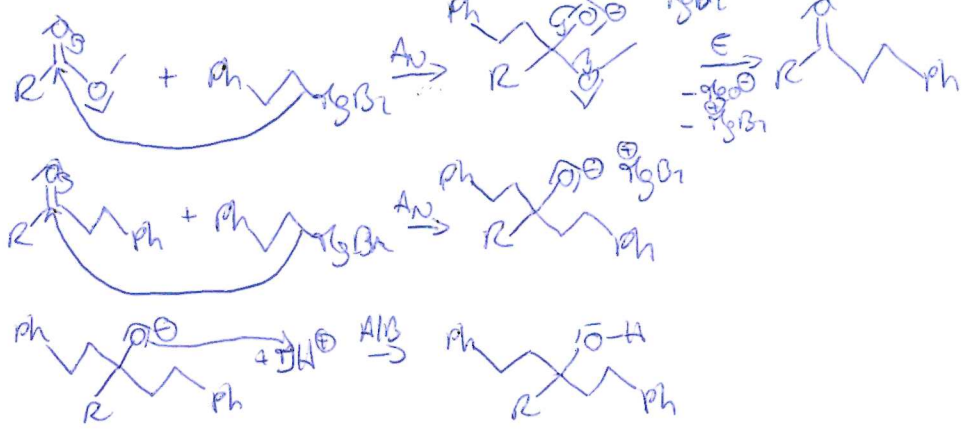
la plus réactive  
chlorure d'acyle ester



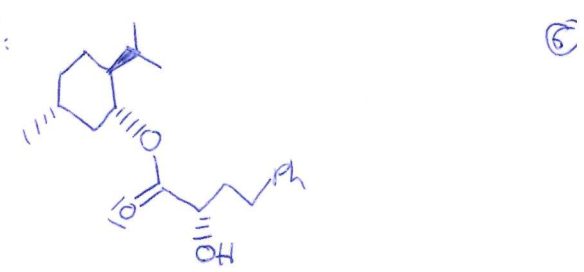
Rq: La pyridine peut aussi jouer le rôle de catalyseur nucléophile en faisant une  $A_{N} + E$  préliminaire

3 Synthèse de l'organomagnésien C:  $\text{Ph-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br} + \text{Mg} \rightarrow \text{Ph-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Mg-Br}$   
 Solvant: Éthoxyéthane (solvant peu polaire, aprotique et base de Lewis)

4 Quel est le mécanisme de la réaction d'un organomagnésien avec un ester formé un alcool selon le mécanisme:



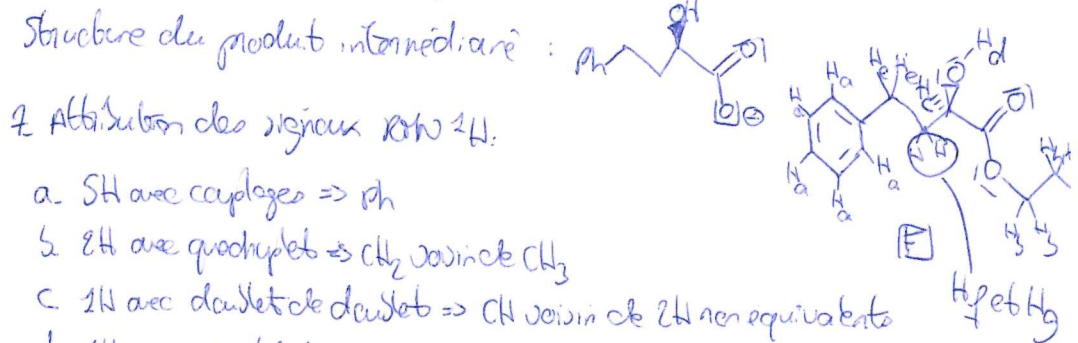
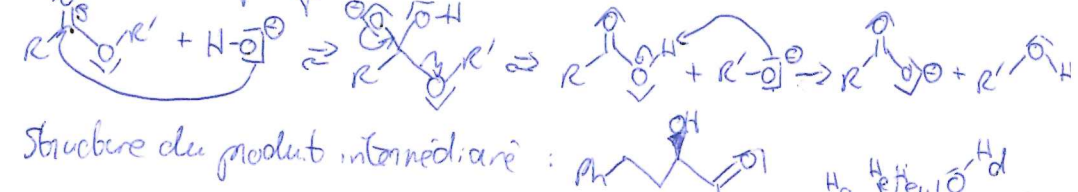
5 Structure du stéréoisomère E' :



Rq: La stéréochimie de E ne pouvant être déduite que par la structure de E.

E et E' sont diastéréoisomères, donc toutes leurs propriétés sont différentes, il n'y a pas de lien entre leurs pouvoirs rotatoires

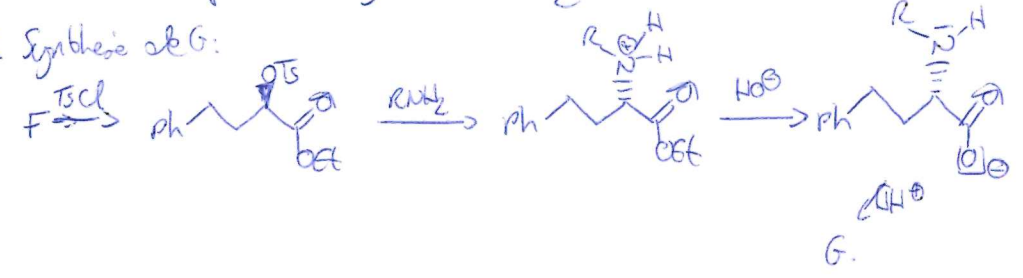
6 Réaction de saponification:



7 Attribution des signaux RMN 1H:

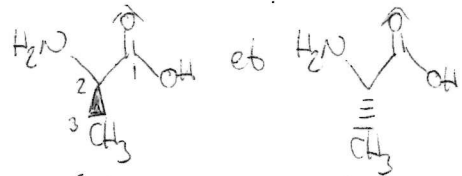
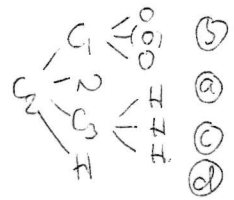
- 1H avec couplet  $\Rightarrow$  CH
- 2H avec quadruplet  $\Rightarrow$  CH<sub>2</sub> voisin de CH<sub>3</sub>
- 1H avec doublet de doublet  $\Rightarrow$  CH voisin de 2H non équivalents
- 1H avec singulet large  $\Rightarrow$  OH
- 2H avec doublet de doublet  $\Rightarrow$  CH<sub>2</sub> voisin de 2H non équivalents
- 1H avec doublet de triplet  $\Rightarrow$  2x H voisins de CH<sub>2</sub> et CH
- 3H avec triplet  $\Rightarrow$  CH<sub>3</sub> voisin de CH<sub>2</sub>

8 Synthèse de G:



Entraînement 4

1 Stéréoisomères de l'alanine:



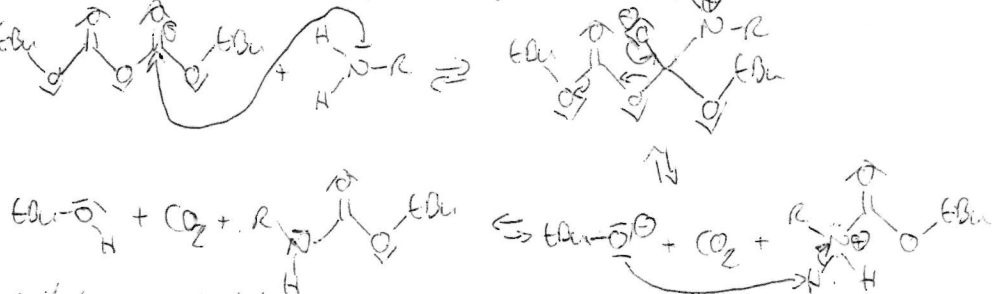
Enantiomères

2 Fonction chimique créée: amide

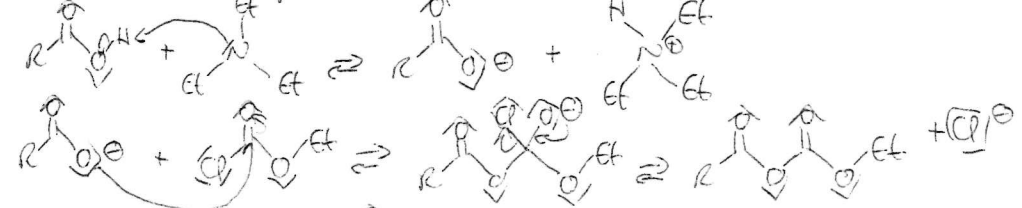
3 on ne fait pas réagir directement l'alanine avec la glycine car la réaction est lente (nécessite d'une activation) et qu'il se produirait des réactions compétitives (Alanine avec elle-même, glycine avec elle-même, alanine par l'ammoniac avec l'acide de la glycine)

4 Les étapes 1 et 3 sont des protections de fonctions, les étapes 5 et 6 sont les déprotections correspondantes. L'étape 2 est une activation électrophile. L'étape 4 est l'étape de synthèse peptidique au sens strict.

5. Proposition de mécanisme pour l'étape 1:



6. Mécanisme de l'étape 2:



7. Best unester:  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{Ph})-\text{COOH}$

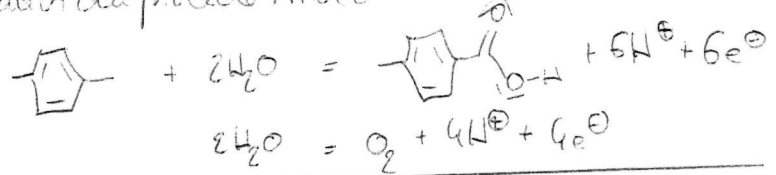
④

Entraînement 5

1 Polymère courant: PET "polyéthylène téréphtalate" (bouteilles en plastique par exemple)

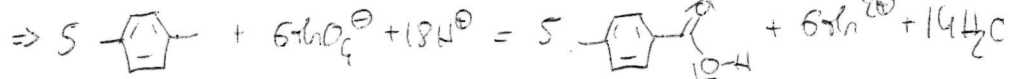
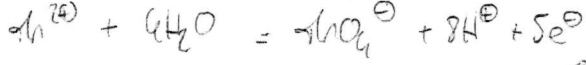


2 Equation du procédé Arloto



Sur 24 atomes dans les réactifs, 18 soit 75% sont dans le produit orga

Equation du procédé au permanganate



Sur 138 atomes dans les réactifs, 90 soit 65% sont dans le produit orga (et c'est pris en comptant les indispensables contre-ions)

Rq: Rappelant c'est avec les masses ou masses molaires que ce décompte est effectué.

3 La réaction avec le méthanol en réactif est une estérification. La dernière réaction est une saponification.

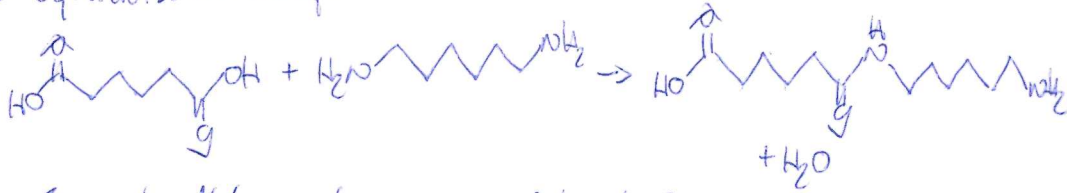
Entraînement 6

1 Formation d'un polyamide (non équilibré)



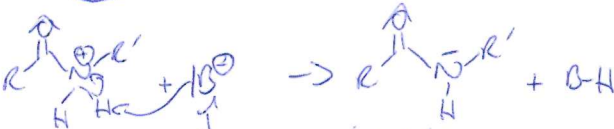
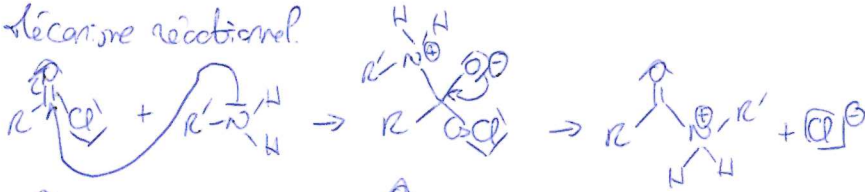
2. La notation "6-6" signifie que les deux réactifs possèdent 6 atomes de carbone, soit  $k=4$  et  $p=6$

3. Equation sur un motif:



4. Les points d'interrogation correspondent à HCl.

5. Mécanisme réactionnel.



Soit un nucléophile comme une amine encombrée.

6. Calcul de la fraction de sites réticulés

$$f = \frac{4 \times 144 - 2 \times 143}{144 + 143} = 0,787$$

7. Calcul de l'écart normalisé

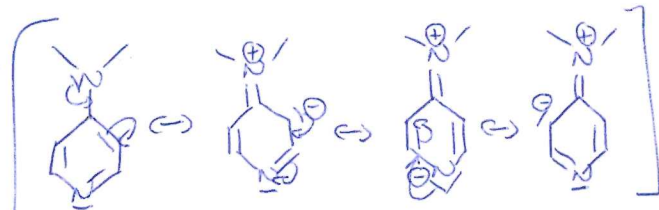
$$z = \frac{0,787 - 0,784}{0,090} = 0,44 < 2$$

Les valeurs des 2 techniques sont compatibles

Entraînement 7

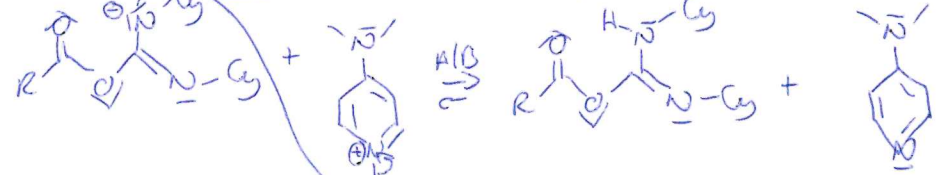
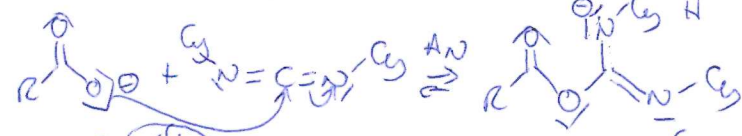
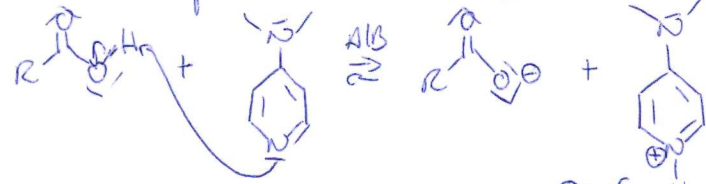
1. Site basique de la OAP:

Le doublet non liant délocalisé est moins disponible pour réagir. Le site basique est le doublet non liant de l'atome d'oxygène du cycle.



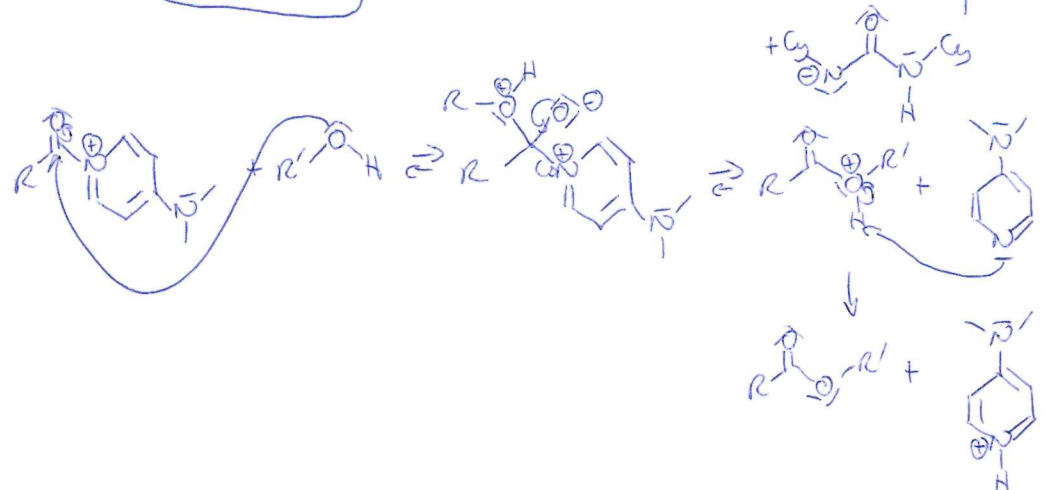
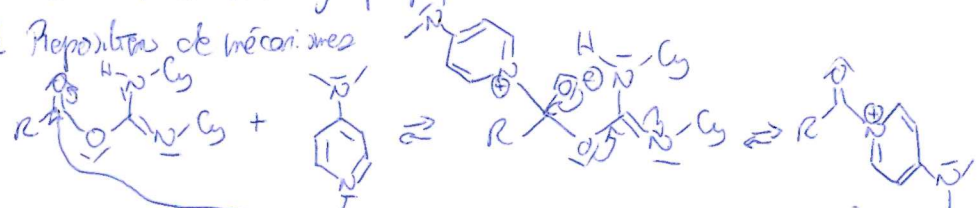
9

Mécanisme de formation de la O-acylisouée:



L'ion acylium est formé par addition nucléophile suivie d'élimination. L'ion acylium est bien plus réactif que l'acyle carbonyle, en tant qu'électrophile: il n'y a pas d'effet mésonère donneur de l'oxygène et la OAP est un bon groupe partant.

3. Proposition de mécanisme



10