

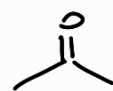
I VERS L'IMMUCILINE H

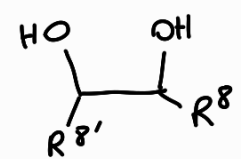
Q1

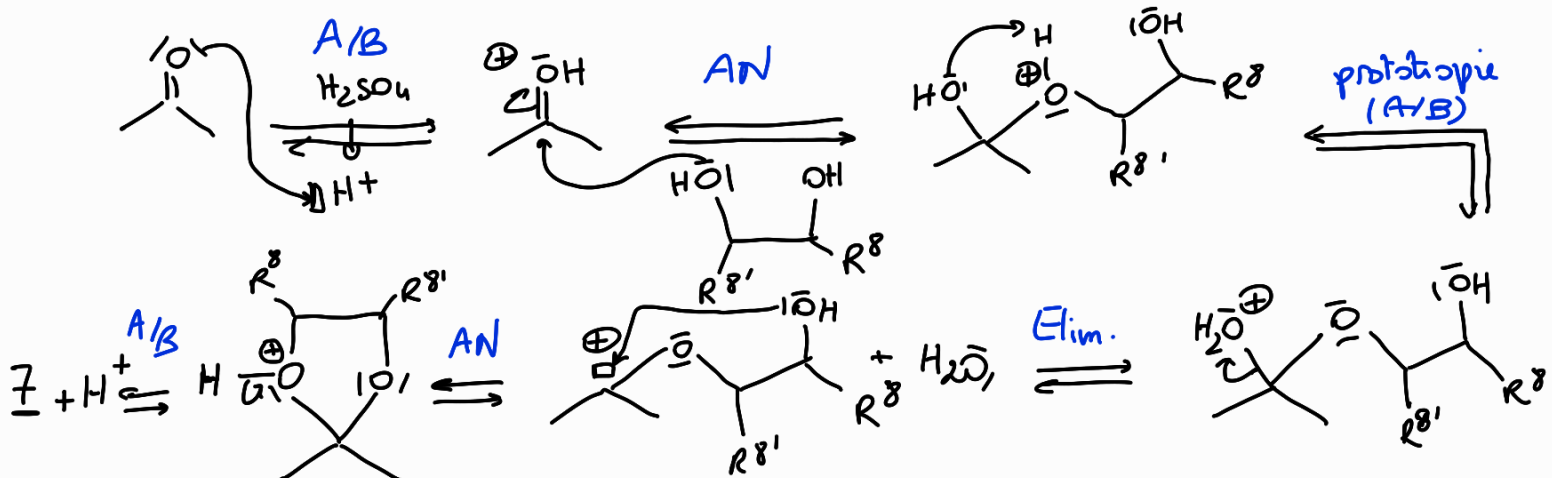
justifications non demandées.

- A : 5) car $8 \rightarrow 7$ est une acétalisation
 APTS $\rightarrow H^+$ catalyseur, réactifs : 
- B : 3) car $7 \rightarrow 6$ est la réduction d'un ester cyclique
 diAlH₄ = réducteur capable de réduire un ester $\neq NaBH_4$
- C : 2) car $6 \rightarrow 5$ est l'activation des groupes OH par un sulfonyl
 CH₃-SO₂-Cl si le chlorure de sulfonyl nécessaire
- D : 4) car $5 \rightarrow 4$ est une double SN des GP HSO[⊖]
 R₁-CH₂-NH₂ et le nucléophile actif $\rightarrow$ N-Bn
- E : 1) car $3 \rightarrow 2$ est la réduction d'un aldéhyde
 NaBH₄ dans l'éthanol suffit / n suffisait pas en B)

Q2

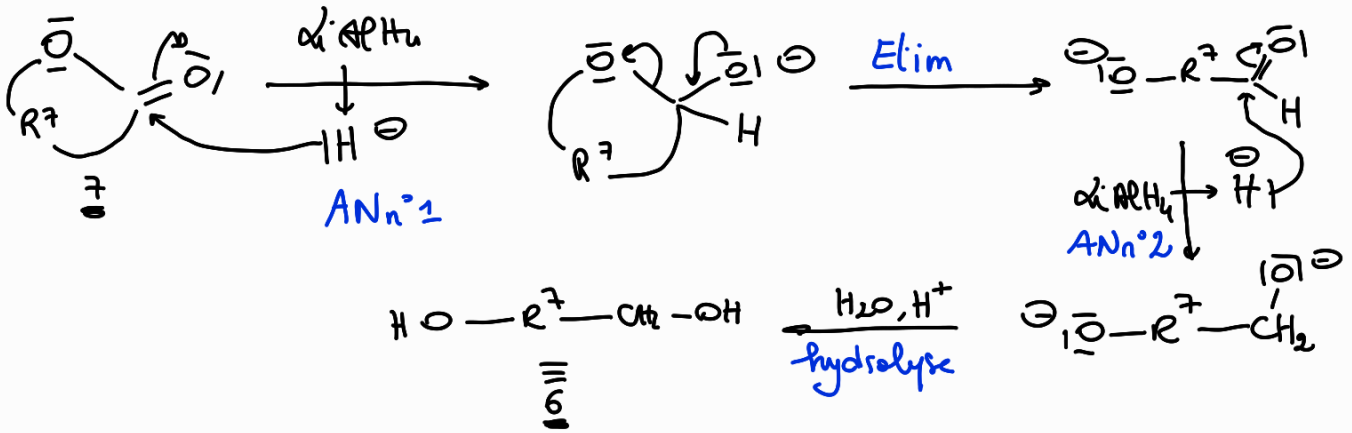
On peut proposer : , catalyseur H₂SO₄, Toluène
 dans un DEAN-STARK pour éliminer l'eau produite
 $\rightarrow$ déplace l'équilibre $\rightarrow$ (R) totale.

Mécanisme : Notons  chaque diol réactif de 8

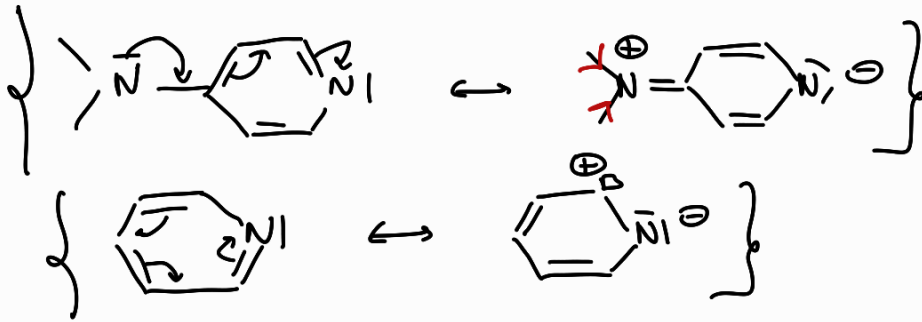


Q3

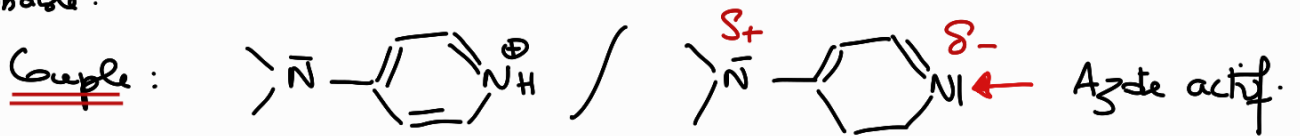
Notons 7 :



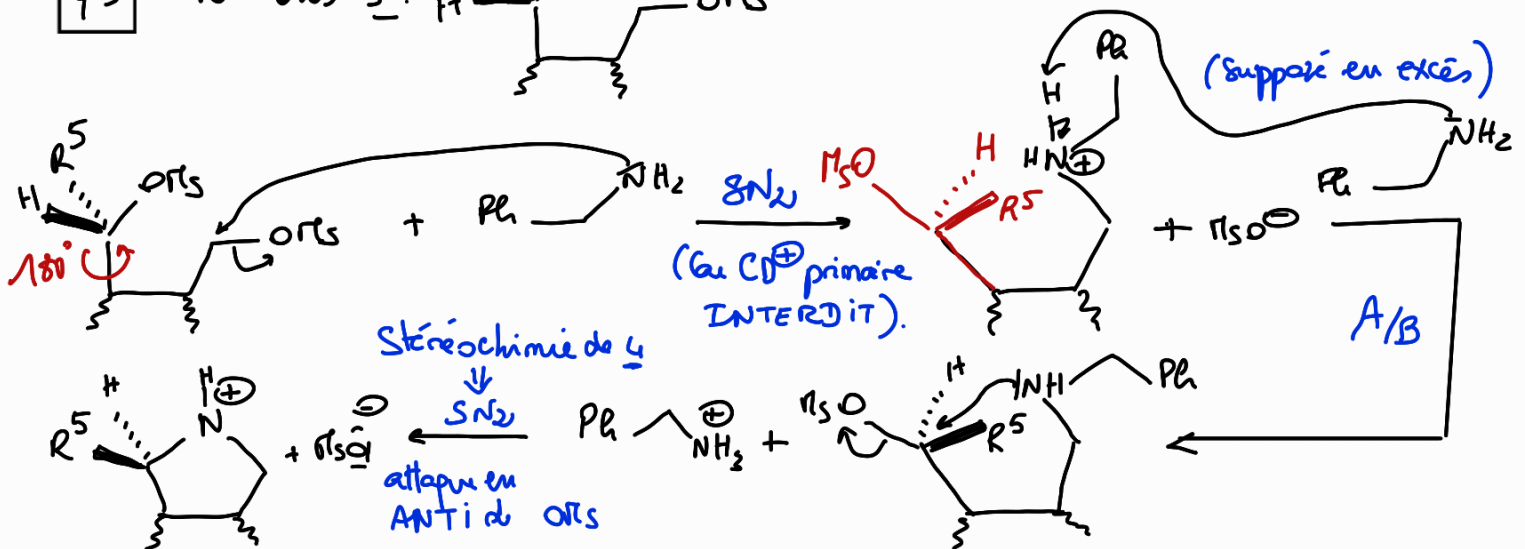
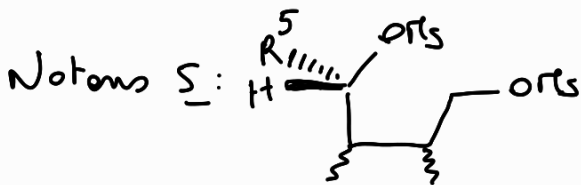
Q4

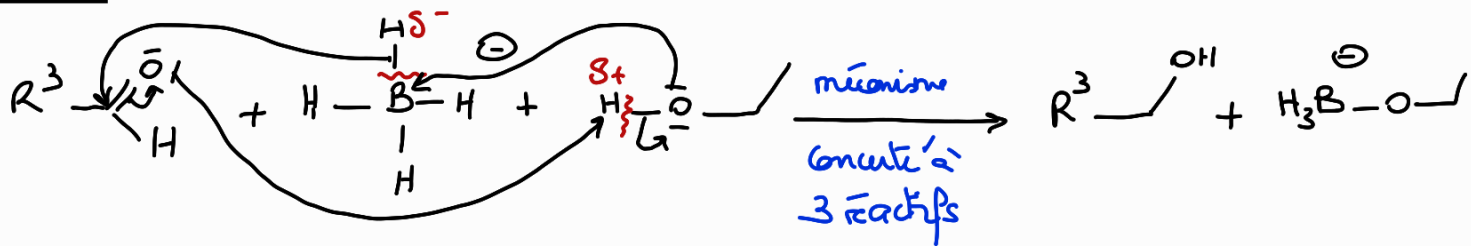
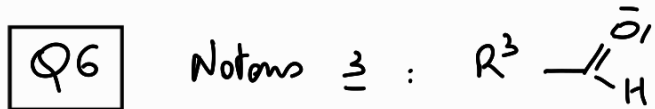
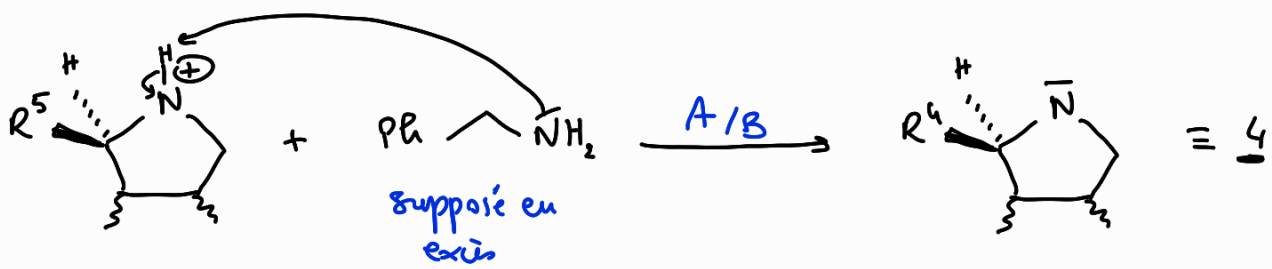


- 1) la délocalisation dans la DMAP se fait sur une chaîne + longue que dans la pyridine $\Rightarrow$ statistiquement + probable $\Rightarrow \delta_{\text{DMAP}}^- > \delta_{\text{Pyr}}^-$
- 2) les 2 groupes méthyl sur N^+ de la DMAP compensent la charge $\oplus \Rightarrow$ charge $\oplus$ moins forte $\Rightarrow$ + stable $\Rightarrow$ délocalisation encore + probable.

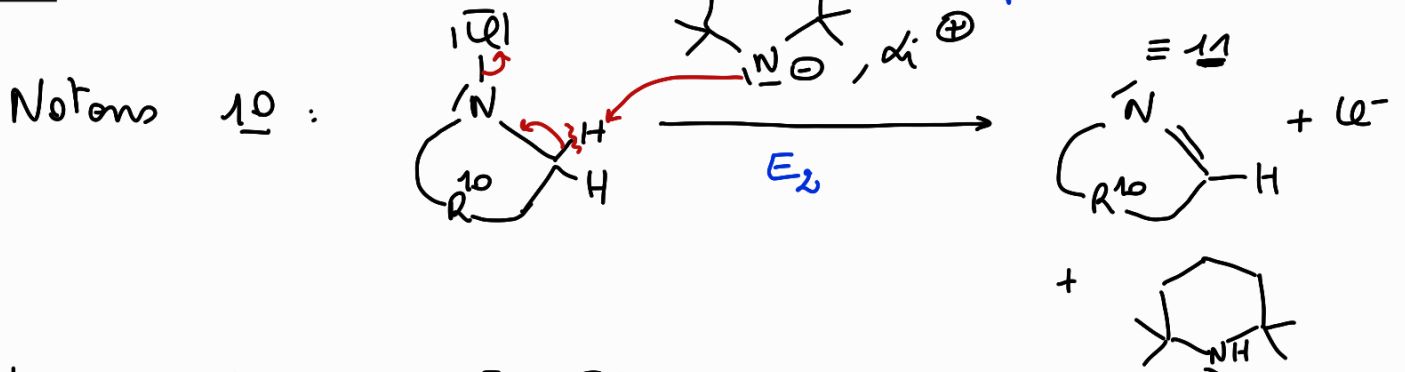
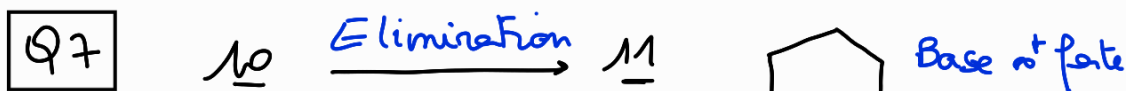


Q5

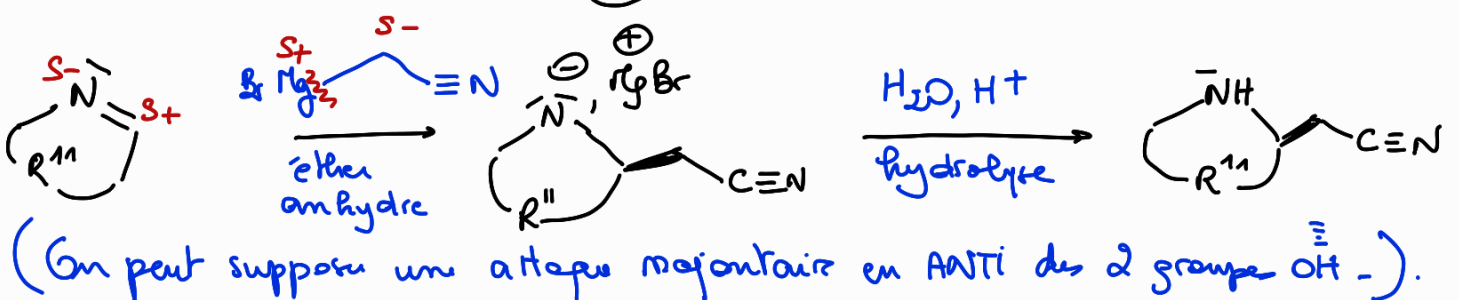
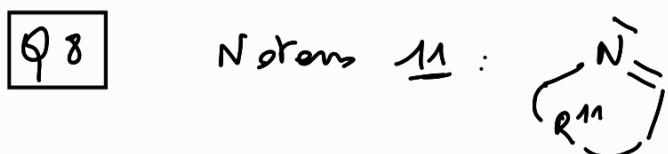




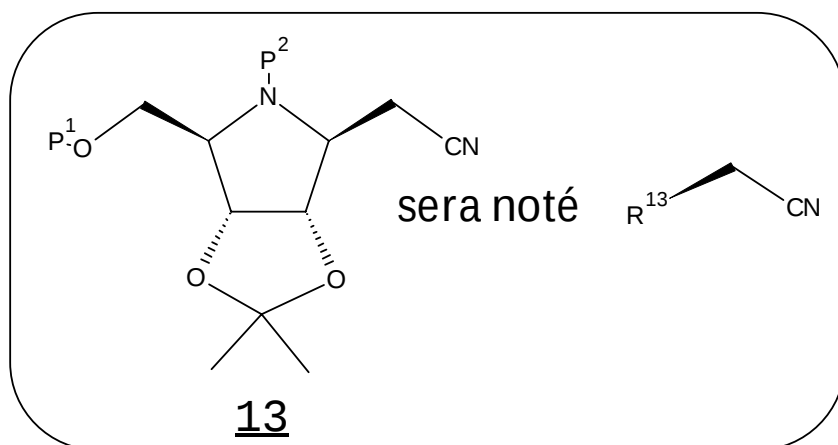
(Le mécanisme se poursuit avec les 3 autres H de H_3B-O- de sorte que le sous-produit final serait $B(O-)_4^{\ominus}$).



Hypothèse : la liaison $N-OTf$ entre 2 éléments électronegatifs est FRAGILE ; sa rupture serait le moteur de la réaction, facilitant alors la rupture de la liaison $C-H$ qui permet de combler une lacune sur $N^{\oplus} \Rightarrow$ pas de chauffage nécessaire.

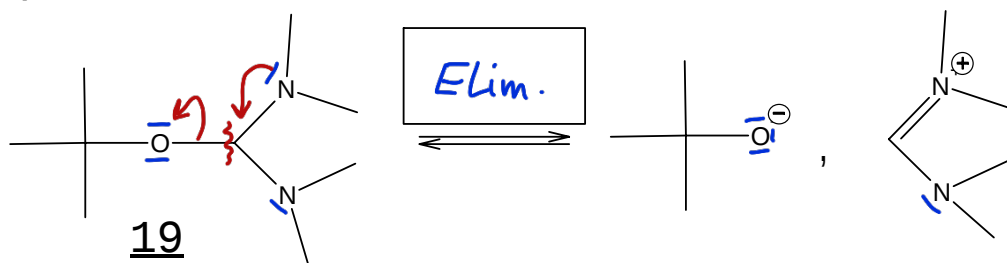


(On peut supposer une attaque supplémentaire en ANTI des 2 groupes OH^-).

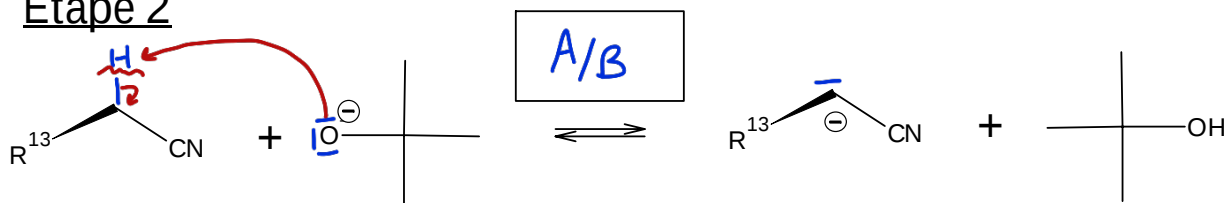


Etape 1

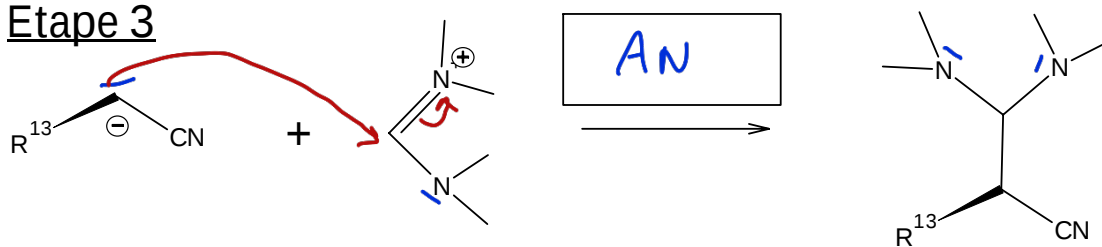
paire d'ions active



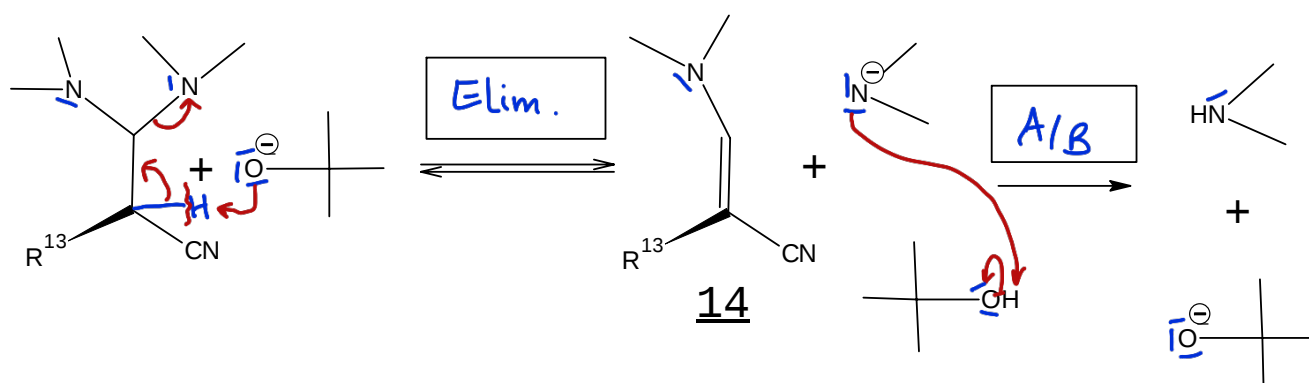
Etape 2



Etape 3

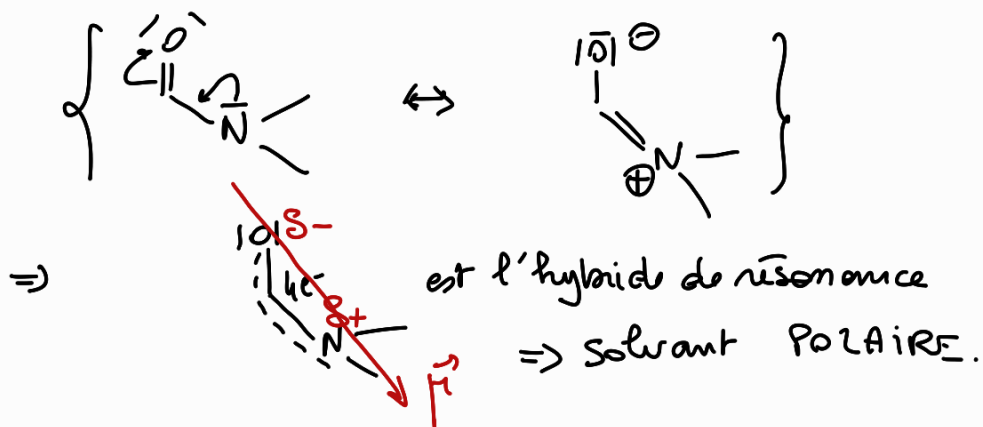


Etapes 4



Q10

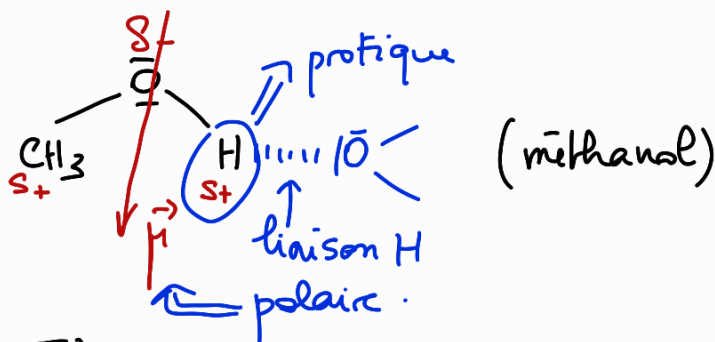
DMF:



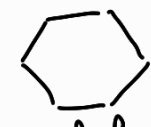
Pas de H acide sur un hétéroatome $\Rightarrow$ solvant Aprotique.

- la réaction utilise la base forte t-BuO^- : un solvant protique diminuerait son activité basique, en le solvantant par liaisons H.
- de 1^{re} étape de la réaction est la création d'une paire d'ions donc le solvant doit être capable de les solvater, ce qui est le cas avec un solvant POLAIRE.
- (ϵ du solvant doit être élevé pour séparer les ions de signes opposés).

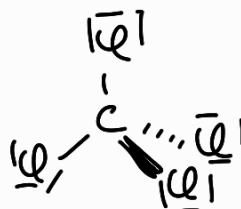
Solvant polaire protique :



Solvant apolaire aprotique :



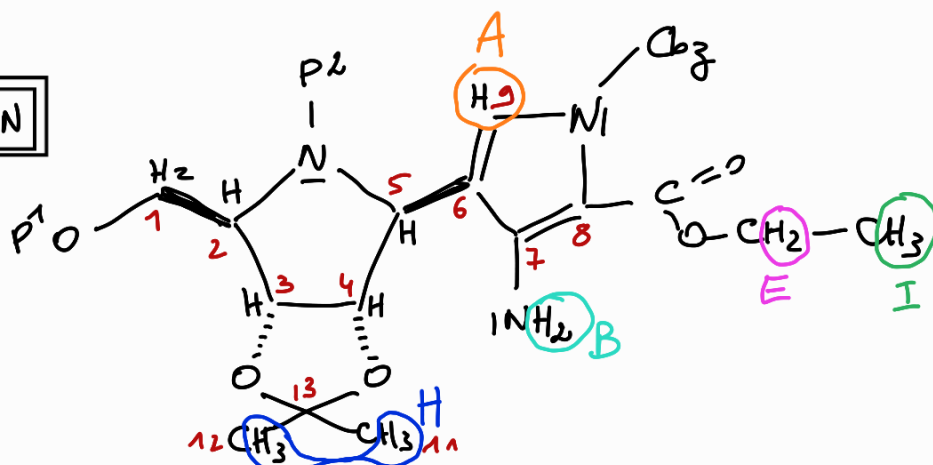
ou

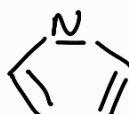


CCl_4 , tétrachlorure de carbone

Q11

RMN



A: 1H sur cycle proche de celui d'un benzène  3 doublets π
 $\Rightarrow \delta \approx 7 \text{ ppm}$
 ϕ voisin $\Rightarrow$ singulet.
 3 doublets π

B: 2H d'une amine $\Rightarrow$ impliqués dans des liaisons H
 $\Rightarrow \delta$ incertain
 $\Rightarrow$ pas de couplage $\Rightarrow \delta$ large

E: 2H, proche de O $\Rightarrow$ déblindé à $\delta = 4,19 \text{ ppm}$
 3 voisins portés par le CH₃ à côté $\Rightarrow$ quadruplet.

H: 2 CH₃ équivalents $\Rightarrow$ 6H - ϕ voisin $\Rightarrow$ singulet.

I: 3H du CH₃ de l'ethyl de l'ester, plus éloigné de O que le CH₂ du même ethyl $\Rightarrow \delta < 4,19 \text{ ppm}$ ($= 1,22 \text{ ppm}$).
 2H voisins du CH₂ de l'ethyl $\Rightarrow$ triplet.

IR

3422 et 3374 cm⁻¹ : liaisons N-H du groupe NH₂
 bandes larges car engagées en liaisons H.

3086-2867 cm⁻¹ : liaison C-H du cycle
ET liaisons C-H des groupes allyle
 (C₁H₂, C₃H, C₄H, C₅H, $\begin{smallmatrix} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{O} \end{smallmatrix}$).

1722 cm⁻¹ : liaison C=O du groupe ester

1190 cm⁻¹ : liaison C-O du groupe ester

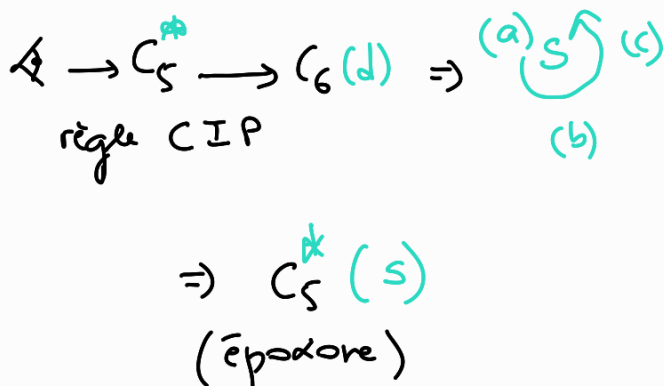
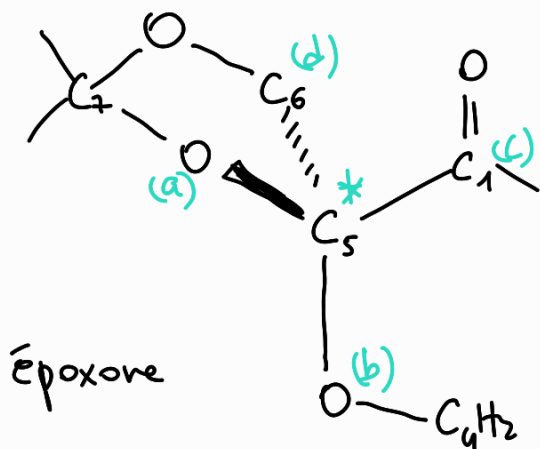
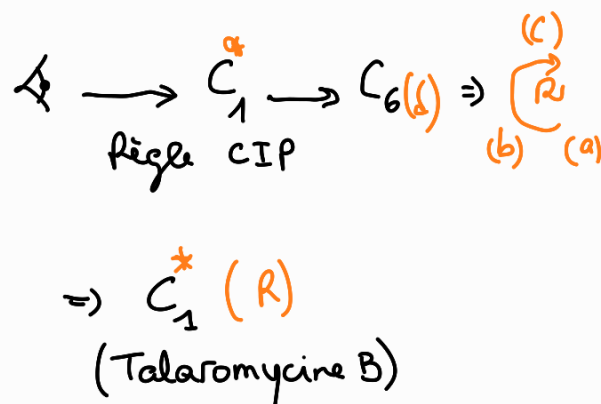
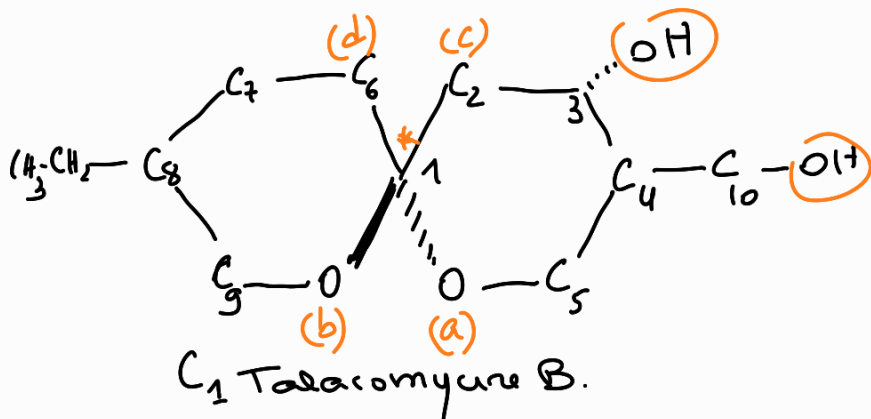
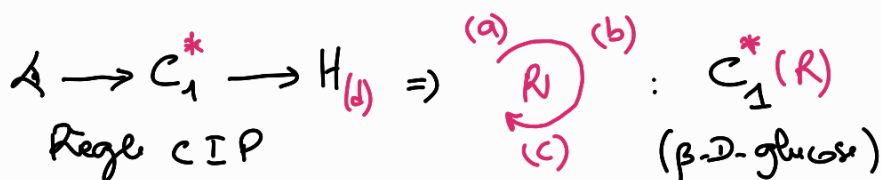
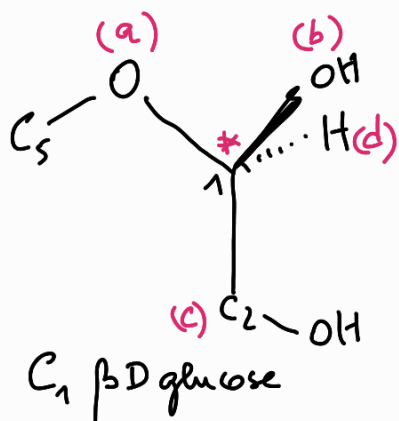
1022 cm⁻¹ : liaison C-C des allyles (?).
 (peu probante).

II - ACÉTALS et HÉMI ACÉTALS

Q12

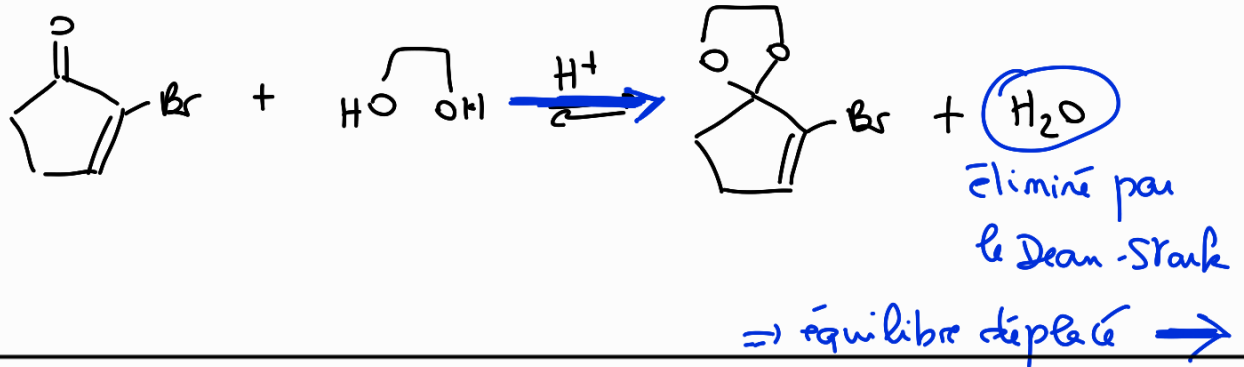
	β -D-glucose	Talaromycine B	Époxone™
N° de C portant ACÉTAL	—	1	5, 7, 8
N° de C portant HÉMI ACÉTAL	1	—	—

Q13



Acétalisation en synthèse organique

Q14

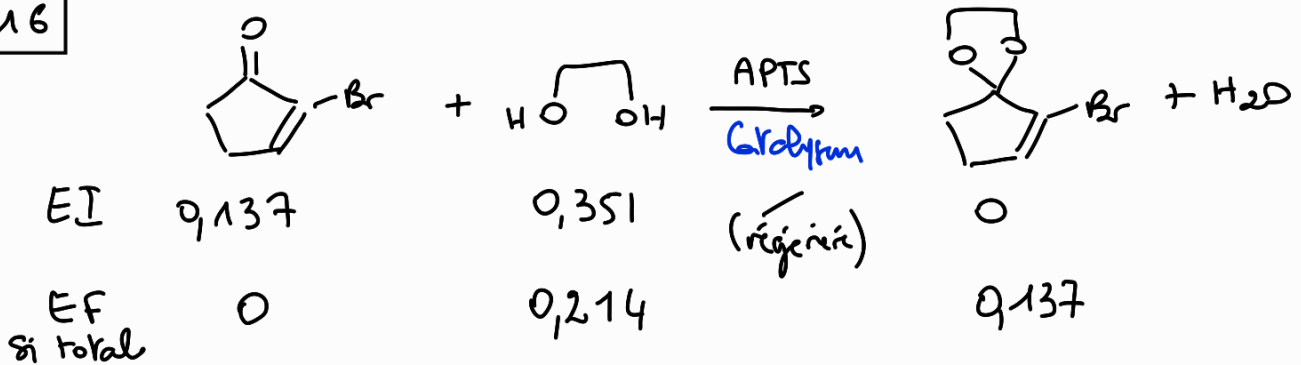


Q15

les solides présents sont :
 • l'APTS partiellement non dissous
 • le carbonate de potassium (→ séchage)
 ⇒ éliminés sur le filtre
 ⇒ le filtrat contient le produit d'intérêt.

lavage au benzène : entraîne avec lui les produits organiques adsorbés sur les solides → meilleur rendement.

Q16



$$M = 7 \times 12 + 2 \times 16 + 79,9 + 9$$

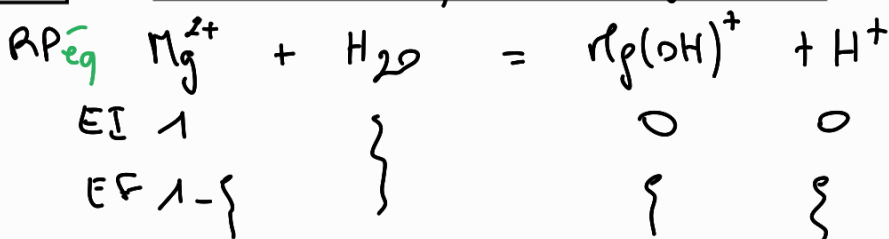
$$\Rightarrow M = 204,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow m_{\text{obtenue}} = \frac{80}{100} \times 0,137 \times 204,9$$

$$\Rightarrow m_{\text{obtenue}} = 22,5 \text{ g}$$

Q17

Solution de sulfate de magnésium :



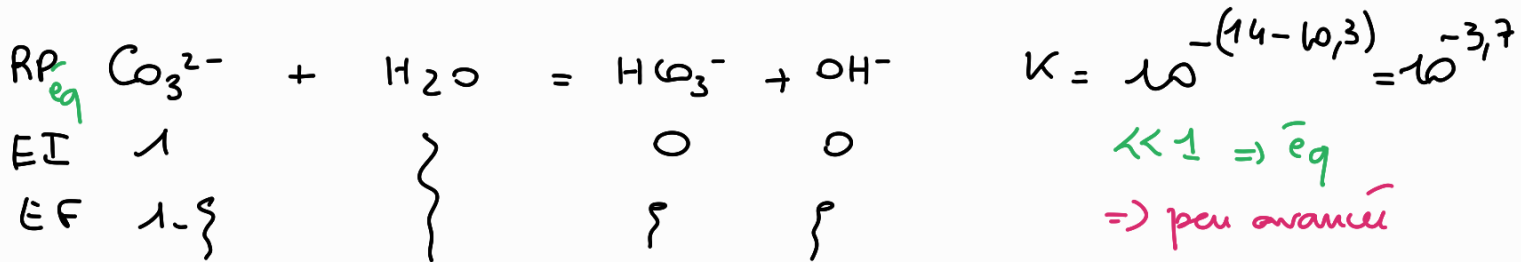
$$K = K_A = 10^{-11,4}$$

« 1 » ⇒ eq

et très peu avancée

À l'équilibre, $10^{-11,4} = \frac{x^2}{1-x}$ $\Rightarrow x = 10^{-5,7} = [H^+]$
~~hyp. peu avancé~~
 $\Rightarrow \boxed{pH = 5,7}$
 (sol de Fe^{2+})

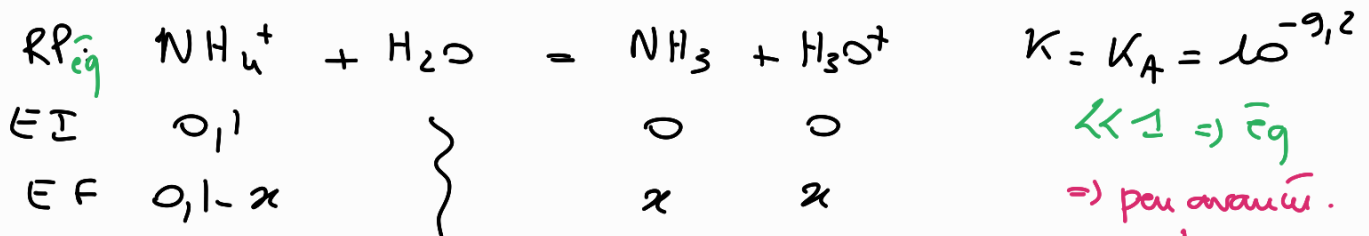
Solution de carbonate de potassium



À l'équilibre, $10^{-3,7} = \frac{x^2}{1-x}$ $\Rightarrow x = 10^{-1,85} = [OH^-]$
~~hypothèse peu avancé~~
 $\Rightarrow \boxed{pH = 12,15}$
 (solution de carbonate).

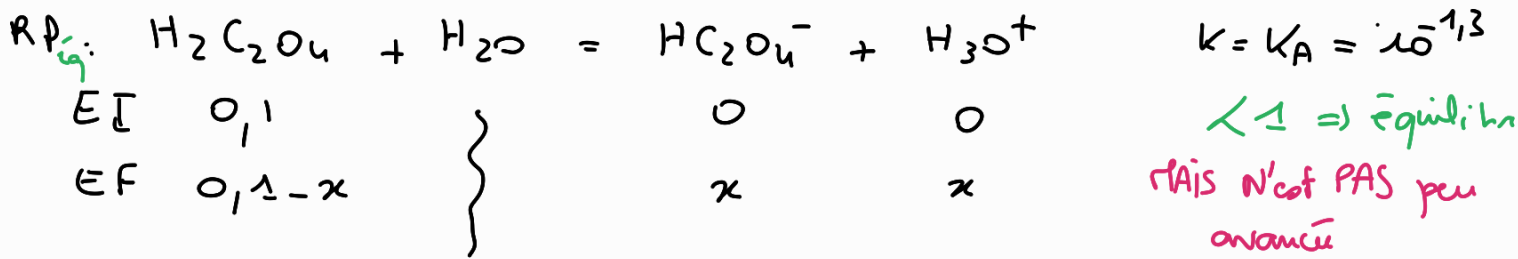
Q18 Le protocole utilise un acide organique qui peut rester soluble en phase organique - de séchage au carbonate de potassium BASIQUE, permettant par la même occasion d'éliminer les traces résiduelles d'acide.

Q19 pH d'une solution de NH_4^+ à $0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.



À l'équilibre : $10^{-9,2} = \frac{x^2}{0,1-x}$ $\Rightarrow x = 10^{-5,1} = [H^+] \Rightarrow \boxed{pH = 5,1}$
~~Hypothèse~~

pH d'une solution d'acide oxalique à 0,1 mol. l⁻¹

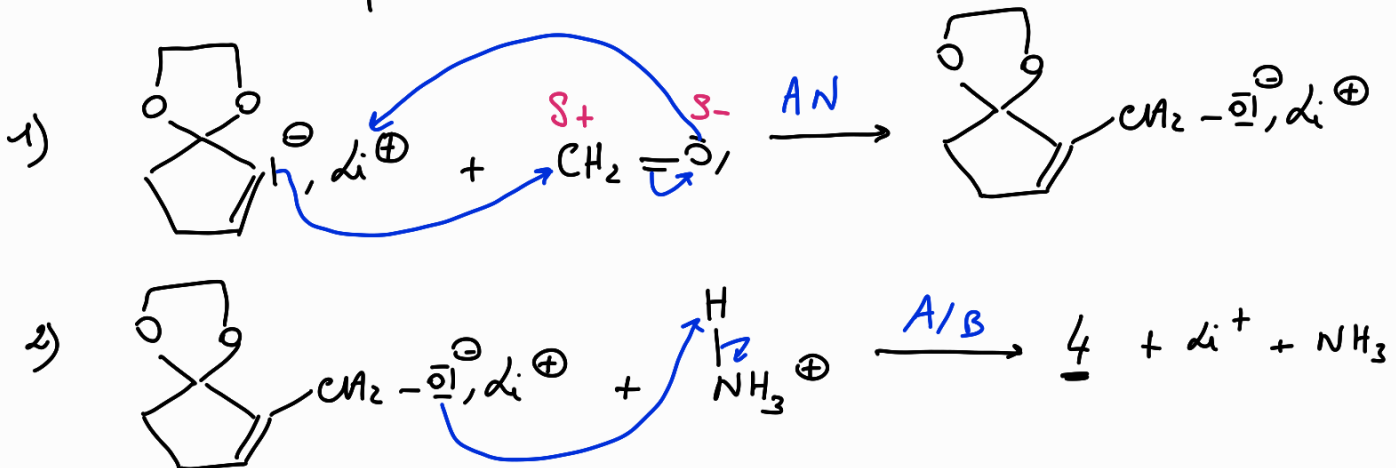


À l'équilibre : $10^{-1,3} = \frac{x^2}{0,1-x}$ SOLVEUR $\Rightarrow x = 0,05 = [\text{H}_3\text{O}^+]$

$\Rightarrow \boxed{\text{pH} = -\log 0,05 = 1,3}$

- Ainsi, la solution d'ammonium a un pH relativement proche de la neutralité; pH insuffisant pour catalyser l'hydrolyse de l'acétal: seule la base forte $\text{R}-\text{CH}_2-\text{O}^-$ obtenue à l'issue de 1) réagit avec l'acide faible NH_4^+ , augmentant encore le pH.
- Par contre le pH de l'acide oxalique est très bas, et visiblement suffisant pour apporter les H^+ catalytiques nécessaires à l'hydrolyse de l'acétal.

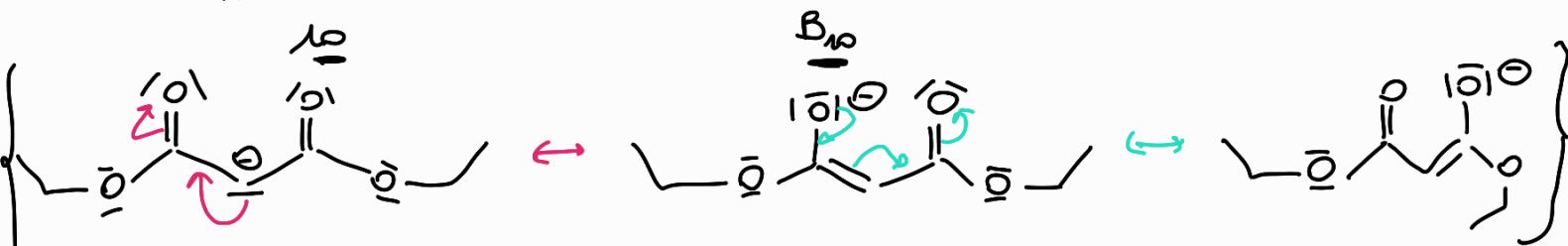
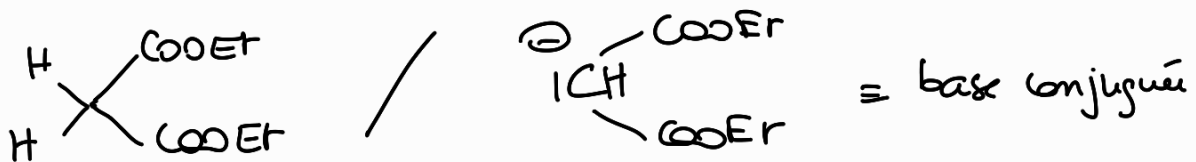
Q20 la liaison C-di du composé 3 peut être considérée comme étant ionique :



Q21 La protection de $\text{C}=\text{O}$ a permis d'orienter l'action du nucléophile C_1^-di^+ vers $\text{CH}=\text{O}$ plutôt qu'envers $\text{C}=\text{O}$ des autres molécules de réactif, laissant intacte la cétone initiale de 1.

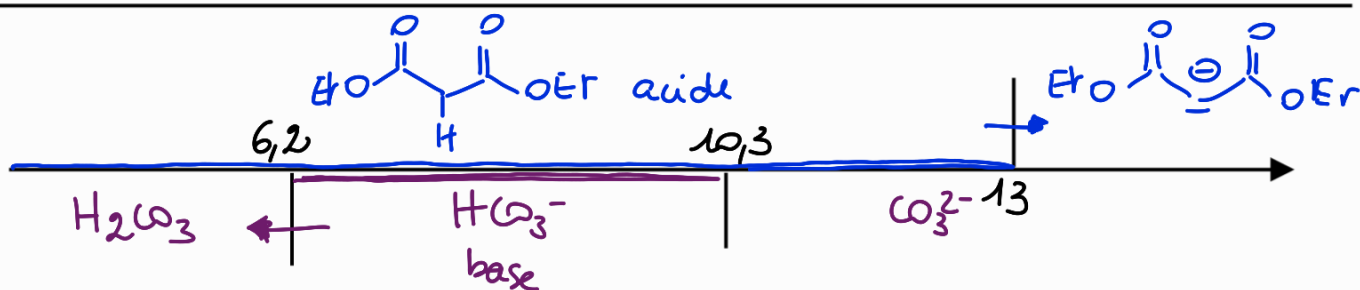
Obtention par trans-acétalisation : talaromyine / époxyde

Q22

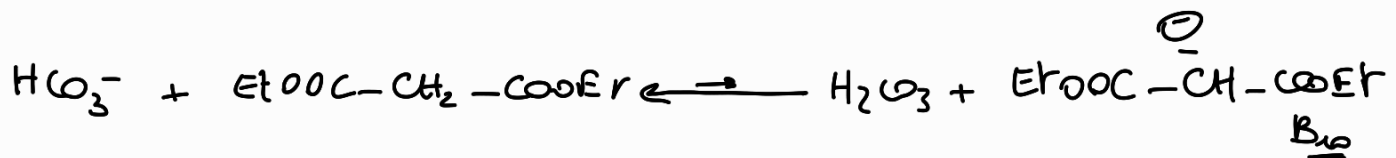


Ainsi la charge $\ominus$ est délocalisée sur 5 centres
Base stable $\Rightarrow$ acide + fort.

Q23



le acide a un domaine commun avec HCO_3^- base, de sorte que la réaction sera PEU avancée :



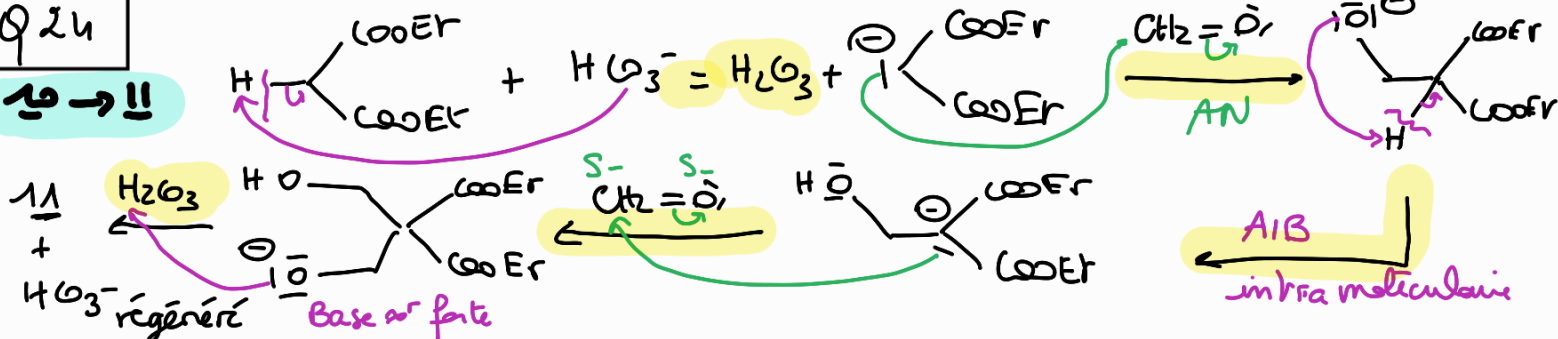
$K = 10^{-(13-6,2)} = 10^{-6,8} \ll 1$

$\Rightarrow$ très PEU Avancée

Toute trace de B_{10} étant consommée par AN sur $\text{CH}_2=\text{O}$, alors l'équilibre A/B se trouve déplacé vers la formation de B_{10} . Ainsi petit à petit, la (R) d'AN totale, consume tout le B_{10} , mais B_{10} en déplaçant l'équilibre A/B même très peu avancée.

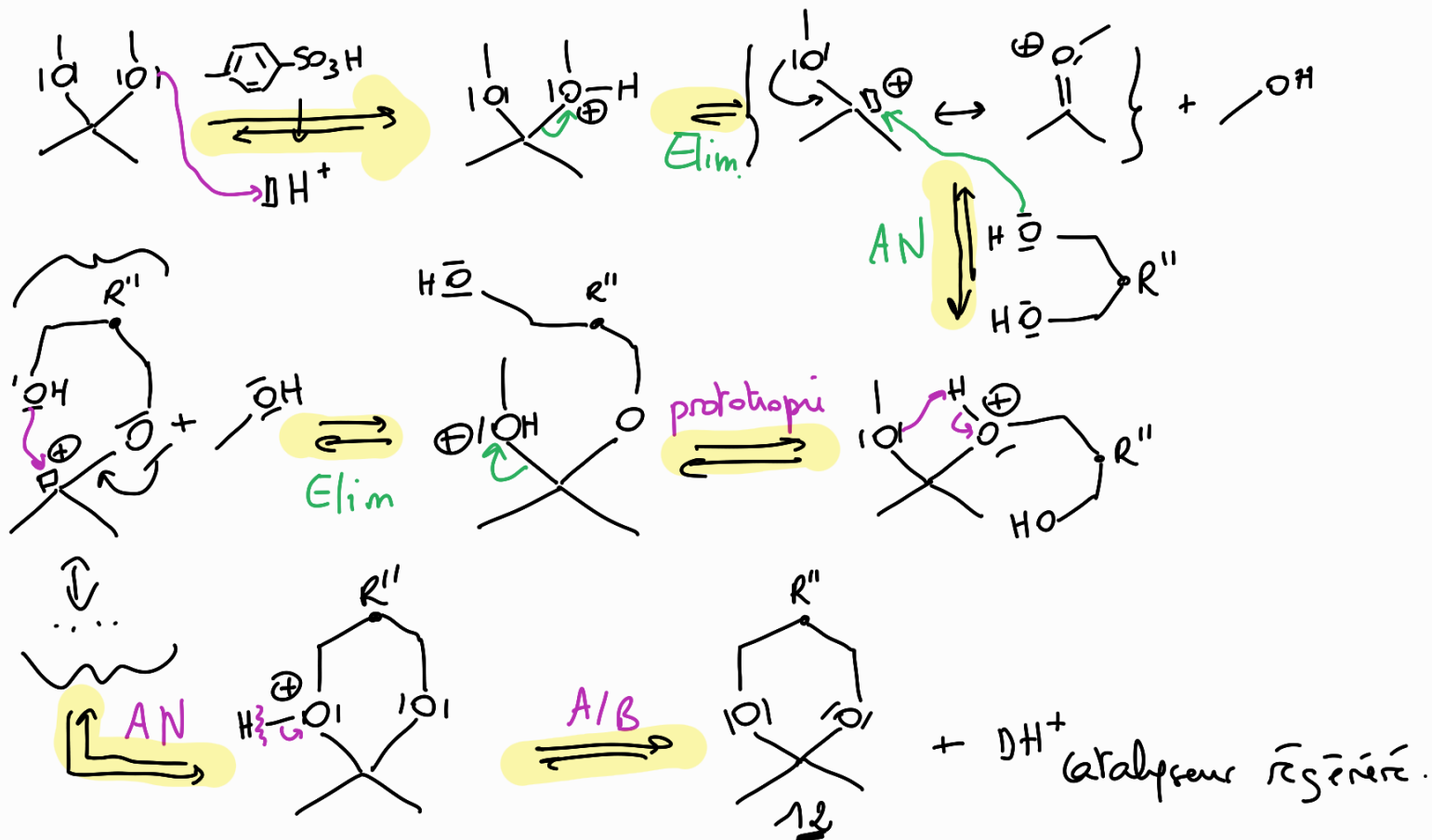
Q24

$\text{B}_{10} \rightarrow \text{II}$



11 → 12

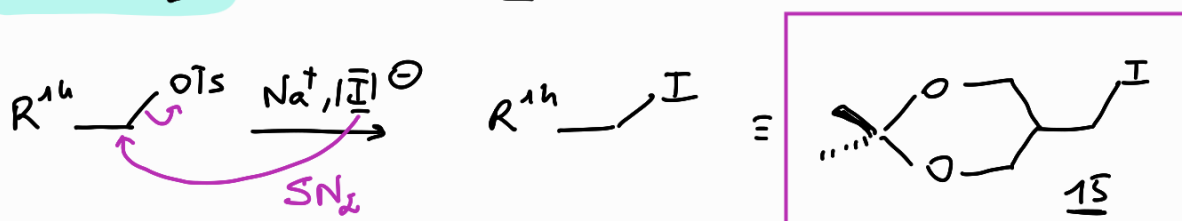
Notons 11 : $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}''$



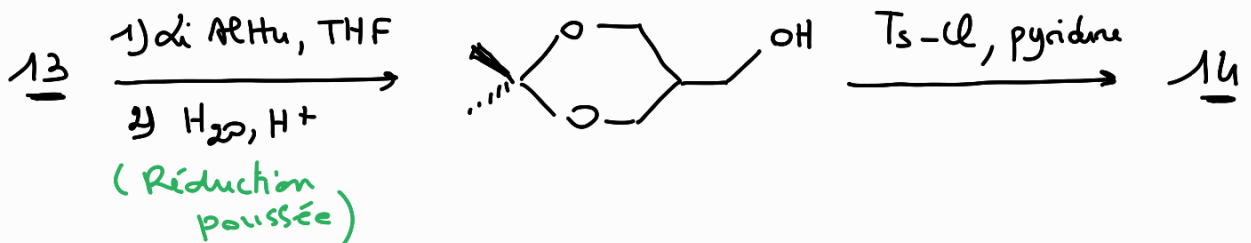
On parle de transacétalisation car on a échangé les 2 groupes $-\text{OR}$ d'un acétal, avec 2 nouveaux groupes $\text{O}-\text{R}'$ (formant un acétal cyclique : la cyclisation est le "moteur de la réaction").

14 → 15

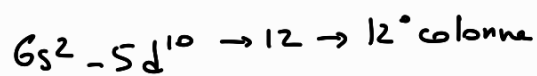
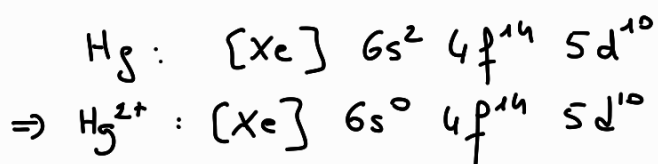
Notons 14 : $\text{R}^{14}-\text{CH}_2-\text{OTs}$



Q25



Q26

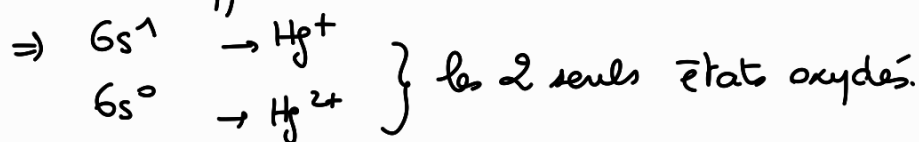


a donc 18 e⁻ de valence
(car $5s^2 5p^6 5d^{10} = \text{tous les e}^-$
de la dernière couche remplie.)

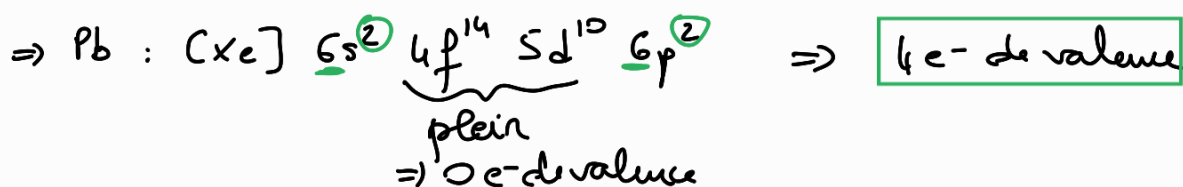
N° atomique : Sommes tous les e⁻

Périodes	Nbre e ⁻
1	2 ($1s^2$)
2	8 ($2s^2$ et $2p^6$)
3	8 ($3s^2$ et $3p^6$)
4	18 (avec les $3d^0$ en plus de $4s^2$ et $4p^6$)
5	18 (avec le $4d^{10}$ en plus de $5s^2$ et $5p^6$)
6	26 ($6s^2 + 4f^{14} + 5d^{10}$)
$\Sigma = 80 \Rightarrow Z(\text{Hg}) = 80$	

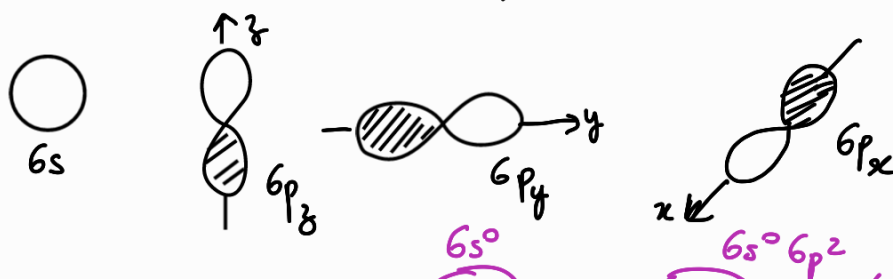
Les sous couches $5d^{10}$ pleines et $4f^{14}$ pleines apportent une stabilité particulière $\Rightarrow$ difficile d'ôter des e⁻ de ces sous couches



Q27



Les OA de valence sont 6s et 6p

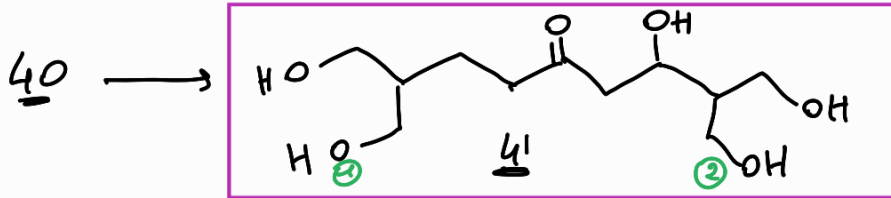


Etats d'oxydation possibles : Pb^+ , Pb^{2+} , Pb^{3+} , Pb^{4+}

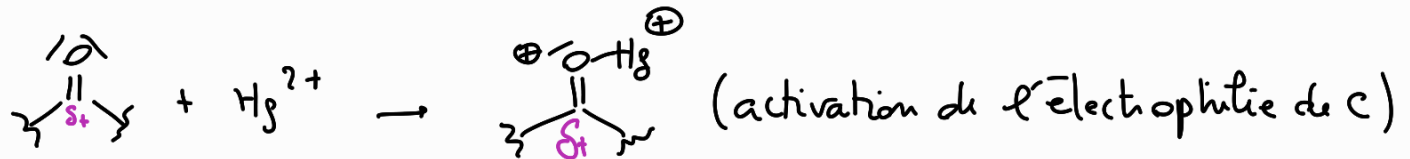
On vide chaque sous-couche $\rightarrow$ stable

Utilisation d'un acétal en catalyse : époxydation

Q28

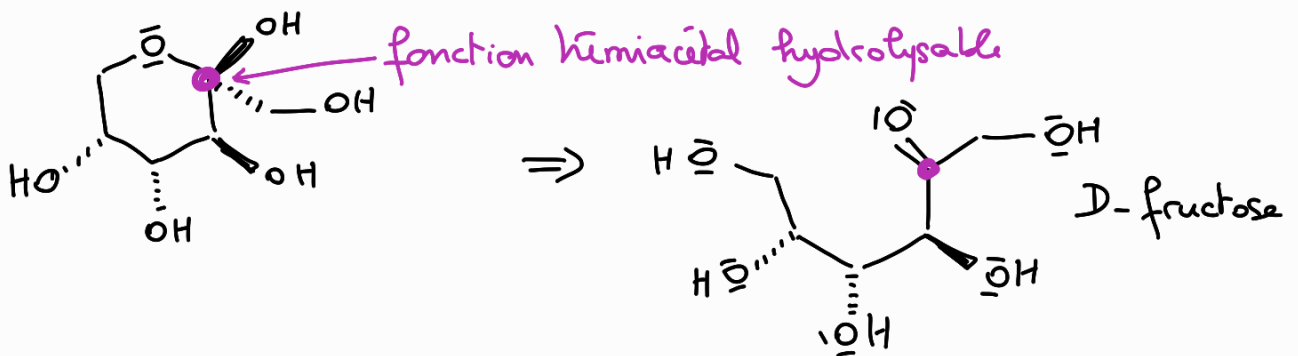


Hg^{2+} catalyse la réaction d'acétalisation au lieu de H^+ habituellement

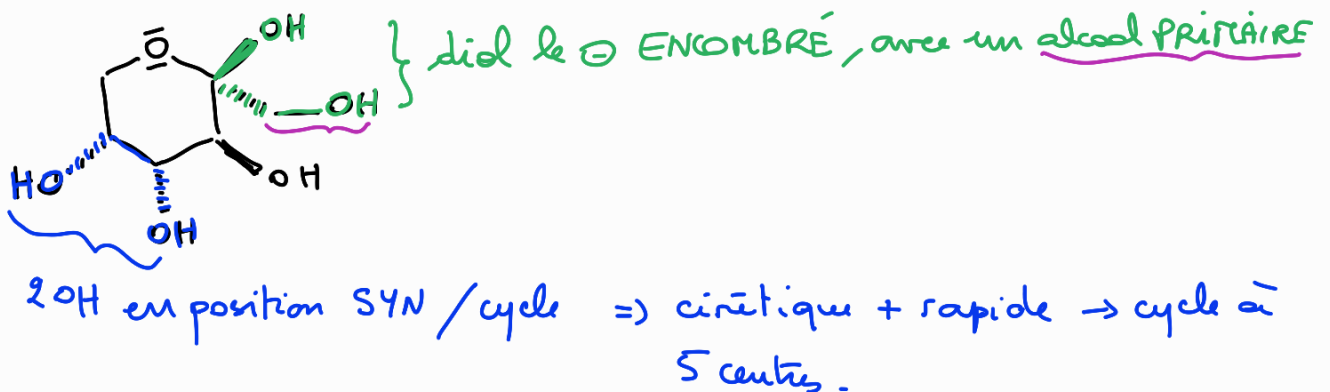


Puis les alcools nucléophiles ① et ② viennent successivement réaliser une AR intramoléculaire $\longrightarrow$ 42.

Q29



Q30

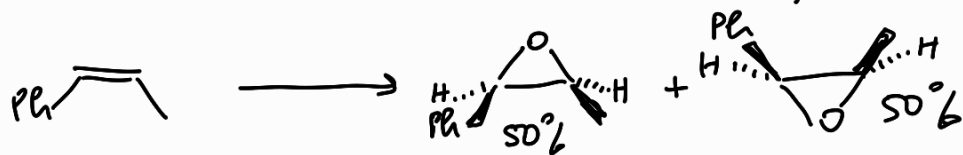


Q31



Le réactif de Jones convient : CrO_3 , Pyridine, H_2SO_4 ap, CH_2Cl_2 .

Q32 le document dit : ce n'est pas pour un alcène Z $\Rightarrow$



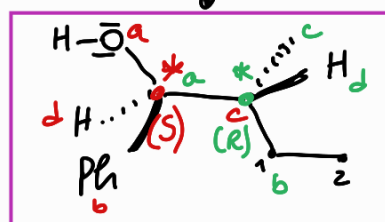
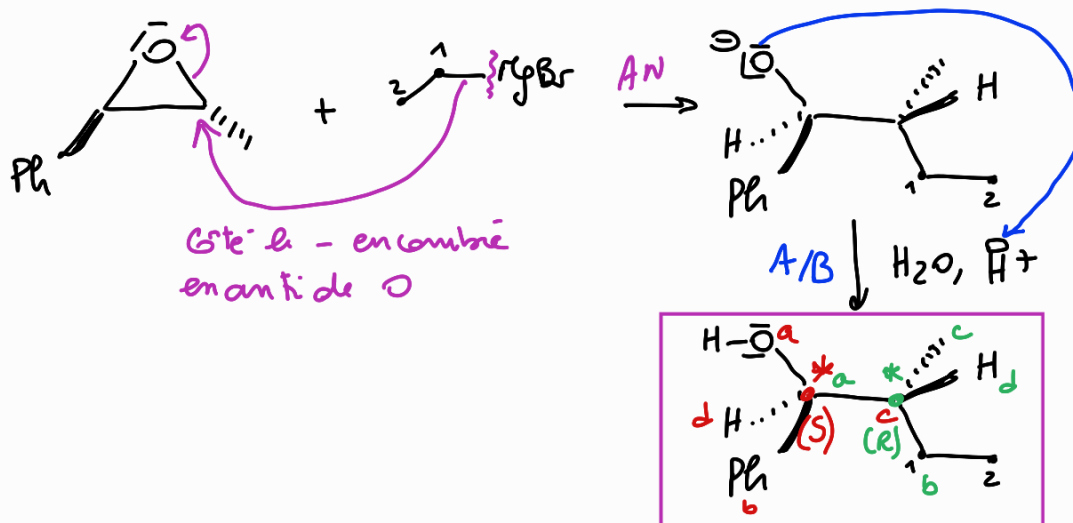
Ainsi la réaction est $\rightarrow$ énantiosélective à partir de l'alcène E
 $\rightarrow$ sans propriété stéréochimique à partir de l'alcène Z.

⚠ Bien que le résultat dépende de la stéréochimie de l'alcène de départ, le racémique étant obtenu à partir du Z, on ne peut pas parler de stéréospécificité.

Elle serait stéréospécifique si Z $\rightarrow$ un énantiomère
 E $\rightarrow$ l'autre énantiomère

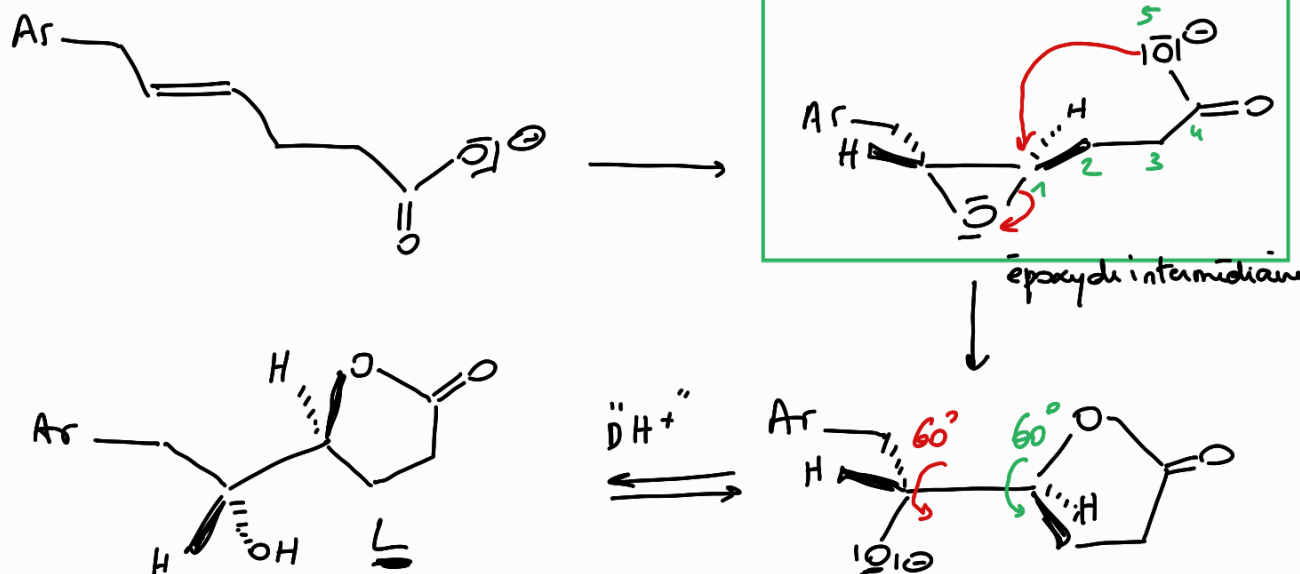
Or ici E $\rightarrow$ racémique : d'où l'énoncé.

Q33



Seul stéréoisomère obtenu

Q34



Q35
$$ee = 88 = \%L - \%L'$$

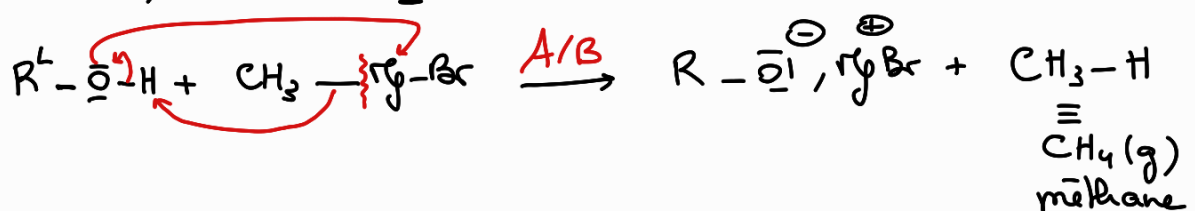
$$\text{or } \%L + \%L' = 100 \} \Rightarrow 88 = 100 - 2 \times \%L'$$

$$\Rightarrow \%L' = 6\%$$

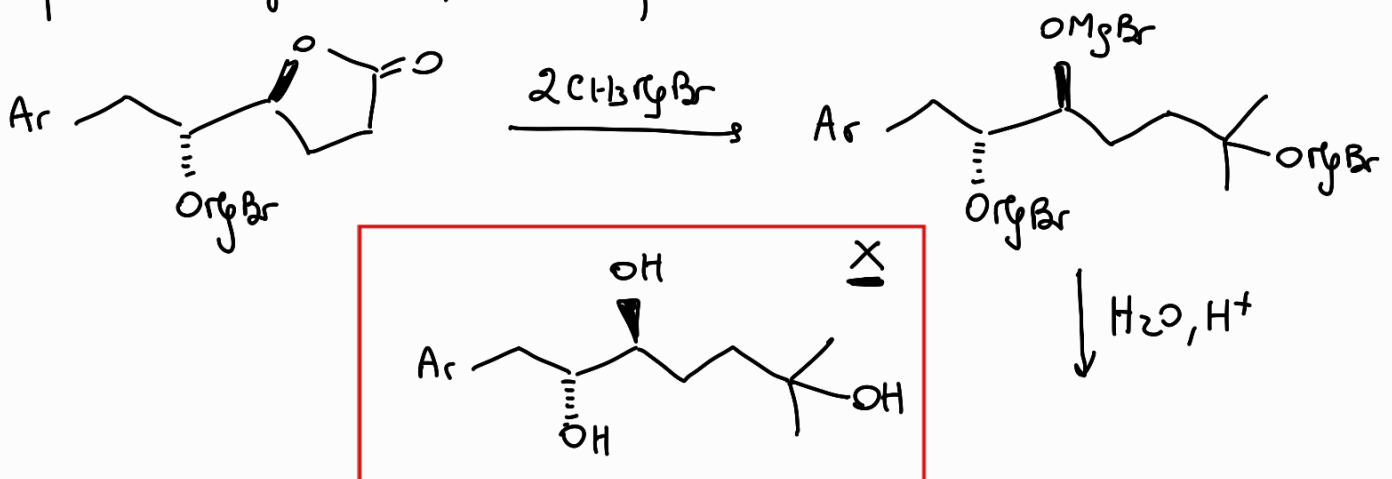
$$\Rightarrow \%L = 94\%$$

Ce sont des énantiomères $\Rightarrow$ ils ont des prop. physiques et chimiques identiques $\Rightarrow$ ils sont difficilement séparables. Il faudra transformer chimiquement le couple d'énantiomères en couple de diastéréoisomères, les séparer, puis opérer la réaction inverse pour les obtenir séparément : long et coûteux.

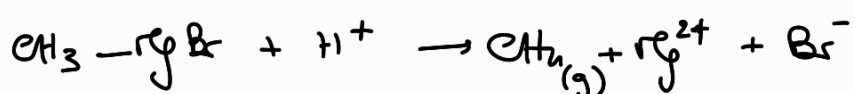
Q36 L possède une fonction alcool trop acide pour un organomagnésien ; notons L : $R^L - OH$



$CH_3 CgBr$ étant en gros excès, cette réaction aurait eu lieu, alors il pourra réagir (2x) sur la fonction ester.



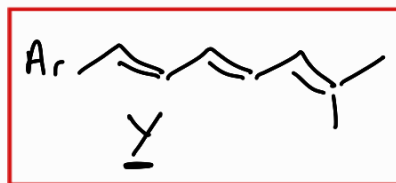
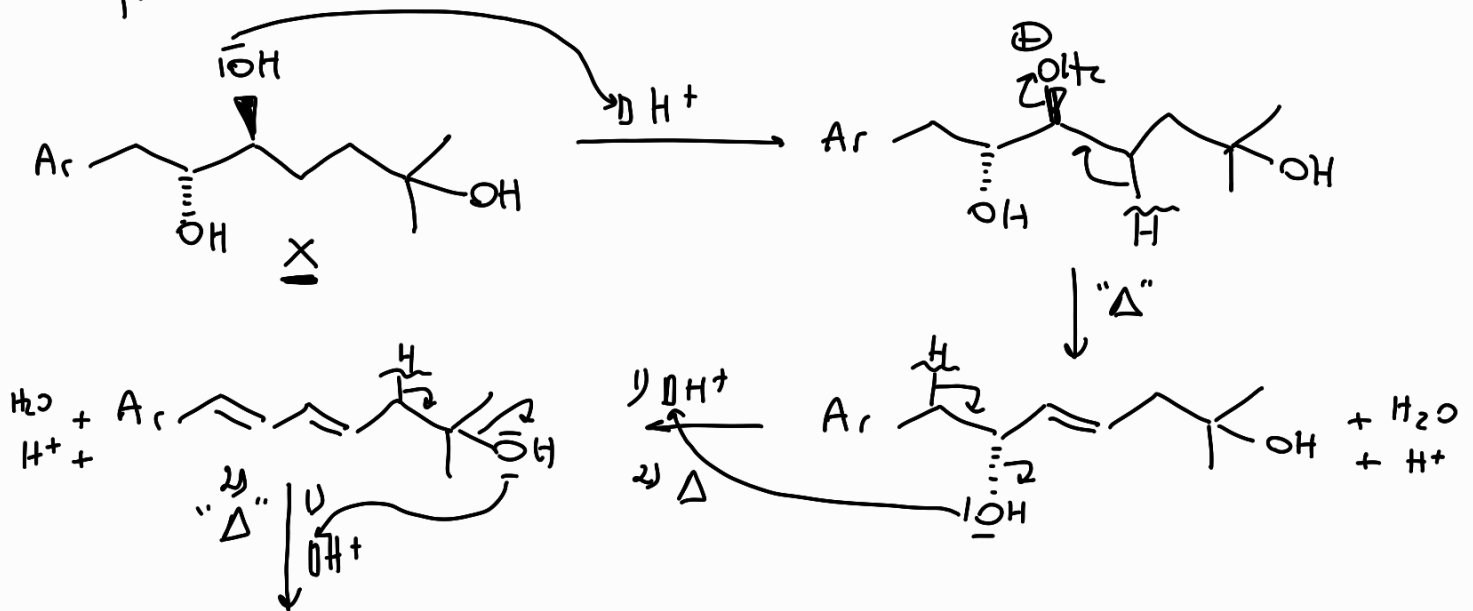
Mais, lors de l'hydrolyse, $CH_3 CgBr$ en excès réagit aussi avec H^+ :



C'est donc à nouveau du méthane qui se dégage.

Q37

À Température ambiante, voire à chaud, car l'hydrolyse est exothermique, en présence de l'acide fort H_2SO_4 , la réaction de DESHYDRATATION des alcools $\rightarrow$ triène CONJUGUÉE se produit :



triène CONJUGUÉ, donc très stable

$\Rightarrow$ déshydratation + rapide que d'ordinaire + aisé

Avec un acide faible (NH_4^+), H^+ est moins disponible } $\Rightarrow$ pas de déshydratation.
 À $0^\circ C$, la rupture de la liaison H est empêchée

FIN