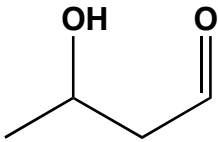
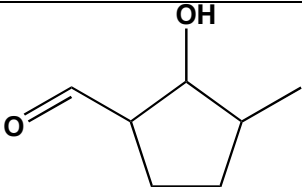
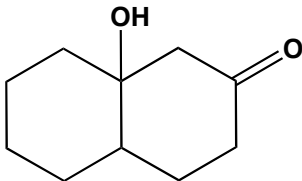
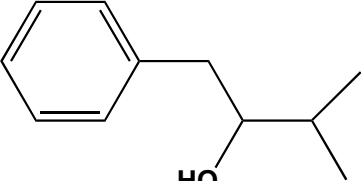


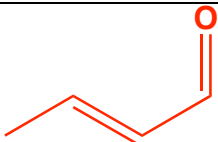
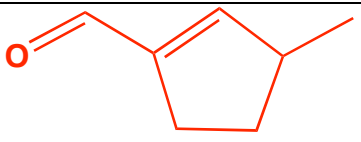
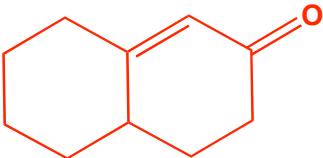
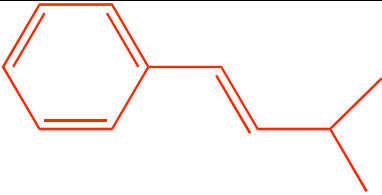
Avec polycopié et notes de cours, TDs interdits

Exercice 1 (4 points)

Déterminer le produit majoritaire obtenu lors du traitement en milieu acide, et en présence d'un déshydratant, des composés suivants. Justifier la facilité de la réaction.

 <p>a)</p>	 <p>b)</p>
 <p>c)</p>	 <p>d)</p>

En milieu acide, on peut suspecter une substitution de l'hydroxyle par l'anion de l'acide utilisé, ainsi qu'une réaction d'élimination d'eau. En présence d'un déshydratant, c'est l'élimination qui va prévaloir.

 <p>a)</p>	 <p>b)</p>
 <p>c)</p>	 <p>d)</p>

La facilité de la réaction est liée à l'obtention de l'alcène le plus stable (règle de Zaitsev), c'est ici le produit stabilisé par des doubles liaisons conjuguées. Cette raison justifie la régiosélectivité de l'élimination, même si la double liaison n'est pas la plus substituée.

Exercice 2 (4 points)

Le myrcène M et le limonène L sont deux hydrocarbures de formule $C_{10}H_{16}$; le premier peut être extrait de la verveine et le second du citron. Aucun ne présente de triple liaison carbone-carbone.

A) L'hydrogénation complète du myrcène, en présence de nickel de Raney, nécessite trois moles de dihydrogène par mole d'hydrocarbure. Soumise à une ozonolyse en présence de zinc et de

protons, une mole de myrcène donne deux moles de méthanal, une mole de propanone et une mole de 2-cétopentanedial. Le nickel de Sabatier obtenu par réduction de NiO est moins réactif que le nickel de Raney, seules les doubles liaisons peu encombrées sont hydrogénées en présence de nickel de Sabatier. L'action du dihydrogène sur le myrcène en présence de nickel de Sabatier se traduit par une monohydrogénation. L'ozonolyse du produit de monohydrogénation du myrcène (nickel de Sabatier + dihydrogène) donne du méthanal, de la propanone et du 4-cétohexanal.

1. combien le myrcène possède-t-il d'insaturations ?
2. Ecrire les formules développées des produits de l'ozonolyse
3. Dédurre la formule développée du myrcène

B) Le limonène fixe deux moles de dibrome par mole ; son hydrogénation complète donne le 1-isopropyl-4-méthylcyclohexane ((CH₃)₂CH- est le groupe isopropyle). La monohydrogénation du limonène (nickel de Sabatier) donne le 4-isopropyl-1-méthylcyclohex-1-ène. Le limonène présente un atome de carbone asymétrique.

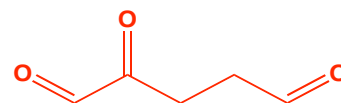
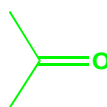
1. Indiquer les deux formules possibles pour le limonène
2. À l'aide des réactions d'hydrogénation, donner, en la justifiant, la formule réelle.

A) et B) D'après les formules brutes, il y a trois insaturations, soit trois doubles liaisons C=C, soit deux C=C et un cycle, soit une C=C et deux cycles.

Myrcène

Le myrcène pouvant fixer trois moles de H₂, il y donc trois doubles liaisons C=C.

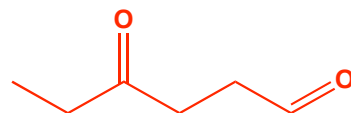
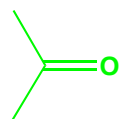
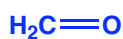
Produits d'ozonolyse :



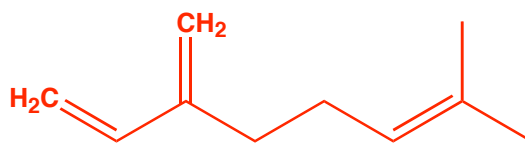
En recombinant les 4 molécules obtenues, il y a donc trois possibilités pour le myrcène ; qui donnent trois molécules monohydrogénées par le dihydrogène en présence de nickel de Sabatier, et les molécules mentionnées quand le produit de la monohydrogénation est traité par l'ozone:

Possibilités pour le myrcène	Produits de la monohydrogénation en présence du Nickel de Sabatier	Produits de l'ozonolyse de la monohydrogénation
		méthanal propanone 2-cétohexanal
		méthanal propanone 2-cétohexanal
		méthanal propanone 4-cétohexanal

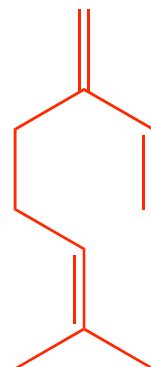
Produits d'ozonolyse du myrcène monohydrogéné :



Donc formule du myrcène :



ou



Limonène

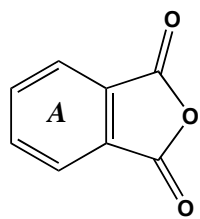
Comme le limonène ne fixe que deux moles de dihydrogène, il possède deux doubles liaisons et un cycle, les produits d'hydrogénation, et l'existence d'un carbone asymétrique, permettent d'imaginer deux formules brutes.

Produits de l'hydrogénation en présence du nickel de Raney	Produits de l'hydrogénation en présence du nickel de Sabatier

L'hydrogénation par le nickel de Sabatier permet de retenir la formule de gauche comme étant la bonne.

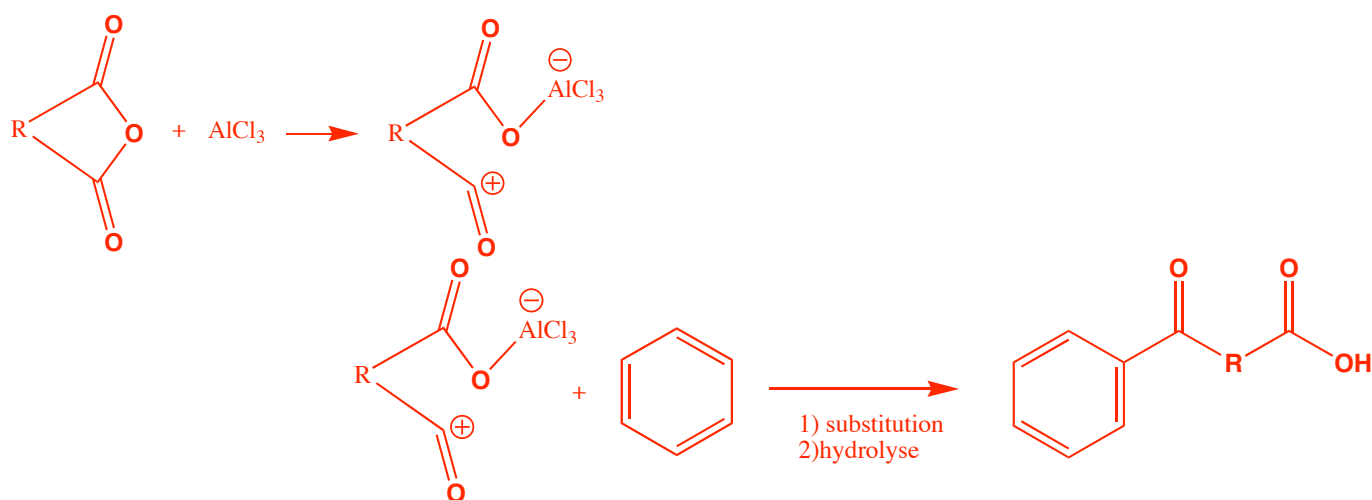
Formules possibles du limonène	

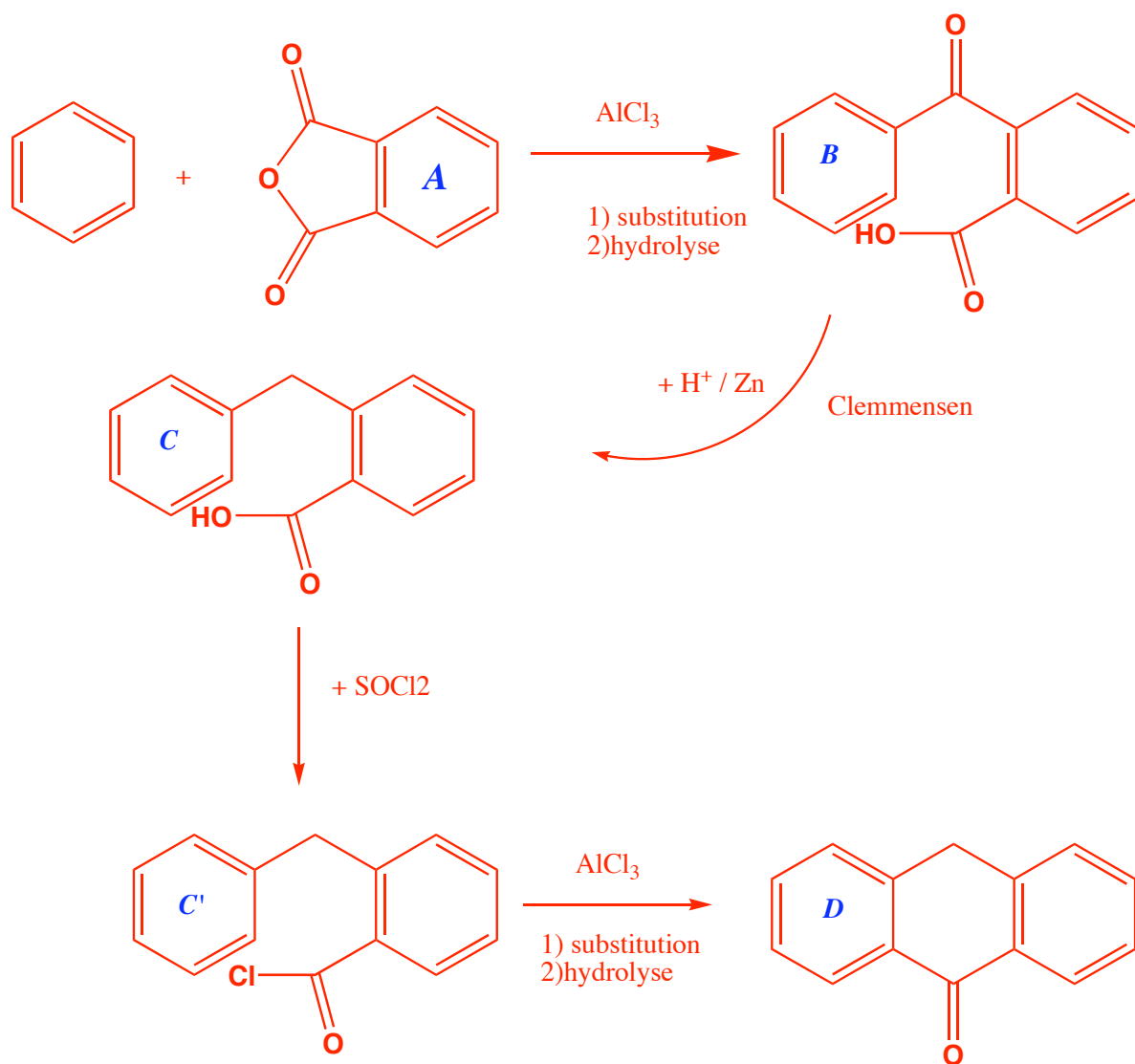
Exercice 3 (4 points)

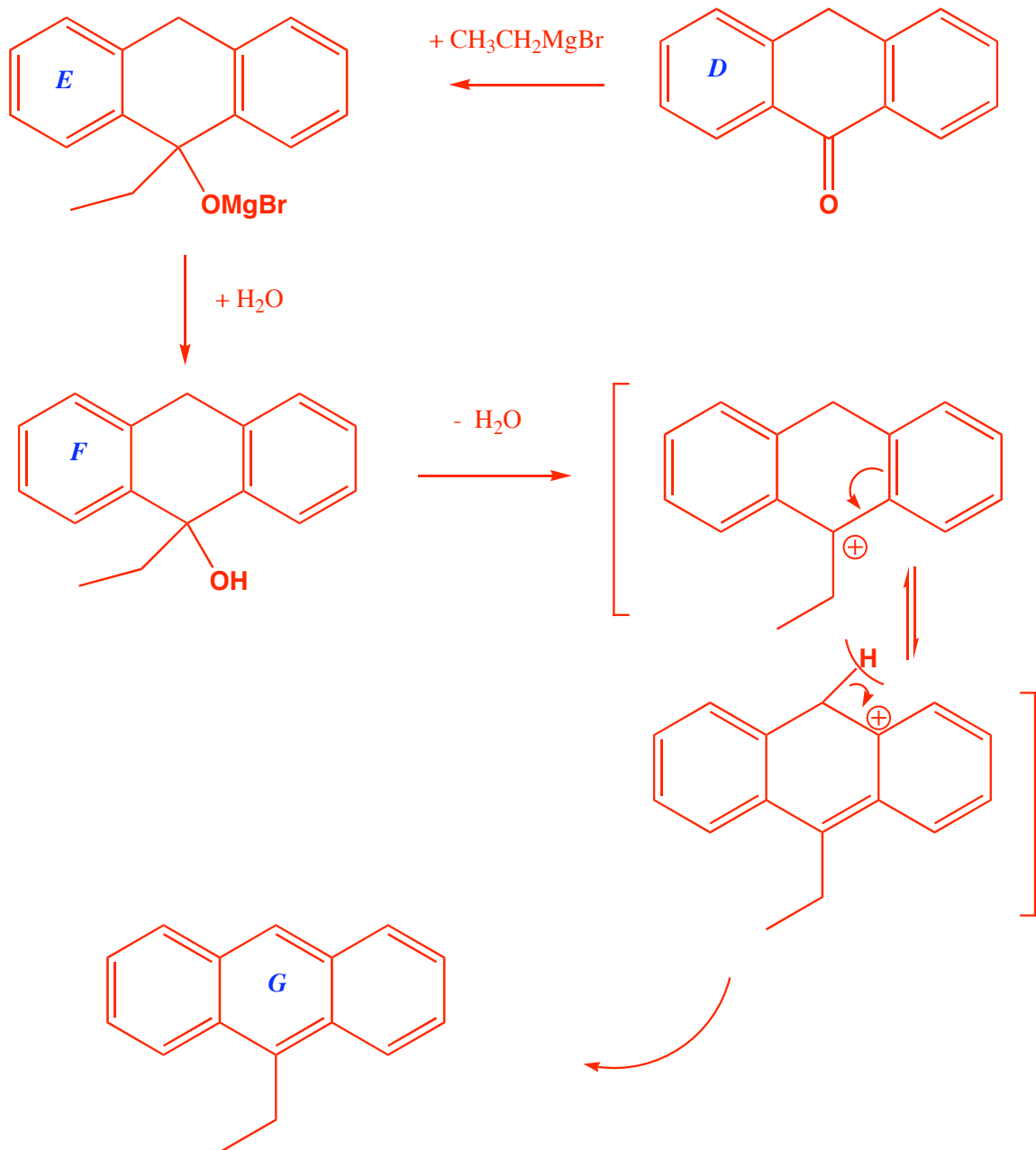


La réaction de l'anhydride phtalique **A** avec le benzène en présence de AlCl_3 donne, après hydrolyse, un composé **B**. Ce composé **B** est traité par du zinc en présence d'acide chlorhydrique. On obtient alors un composé **C**, qui, traité par SOCl_2 donne un composé **C'**. **C'**, en présence de AlCl_3 donne **D**, l'anthrone, après hydrolyse. L'anthrone est traité par le bromure d'éthylmagnésium en solution dans l'éthoxyéthane, donnant un produit **E**. Ce dernier est ensuite hydrolysé en un composé **F**. Ce composé **F**, chauffé en milieu acide, donne le produit aromatique **G**. Donner les structures des composés **B**, **C**, **C'**, **D**, **E**, **F**, **G**.

La première étape, de A à B, est une substitution électrophile sur le benzène (acylation de Friedel et Crafts). Un anhydride d'acide (ici A) substitue un hydrogène du benzène selon le schéma général suivant :







Exercice 4 (4 points)

La fluidité d'une membrane biologique est liée à la nature des lipides la constituant. On constate que, dans la patte du renne (animal vivant dans les régions polaires), l'insaturation des lipides constitutifs des membranes augmente au fur et à mesure que l'on se rapproche du sabot, alors qu'elle varie peu chez la plupart des mammifères.

Comment peut-on justifier cette observation ?

On sait que la présence d'insaturations dans la chaîne hydrocarbonée diminue considérablement le point de fusion des acides gras et, en conséquence, des lipides constituant une membrane ; celle-ci sera d'autant plus fluide à température donnée qu'elle contient plus de chaînes hydrocarbonées insaturées. Inversement, pour une fluidité identique, la membrane devra renfermer d'autant plus d'insaturations qu'elle est maintenue à température plus basse.

Dans le cas du renne, le contact avec la neige refroidit nécessairement l'extrémité de la patte qui devra donc renfermer plus d'insaturations dans ses membranes pour que celles-ci aient la même fluidité que dans le reste du corps.

Exercice 5 (4 points)

À partir d'un extrait de plante, on a isolé un polyoside de réserve **G**, sur lequel on réalise les expériences suivantes :

- l'action d'une perméthylation et d'une hydrolyse acide aboutit à la formation des composés suivants :
 - 3,4 % de 2, 3, 4, 5, 6 penta-O-méthyl-D fructose
 - 3,3 % de 1, 3, 4, 6 tétra-O-méthyl-D-fructofuranose
 - 93,3 % de 3, 4, 6 tri-O-méthyl-D-fructofuranose
- un oxydant doux est sans action sur **G**
- la masse moléculaire de **G** est comprise entre 4850 et 4900 g.mol⁻¹.

Déduisez et dessinez la structure de **G**.

De la perméthylation, on peut déduire que **G** est composé uniquement de β-D-fructofuranose (on sait que l'anomère α n'existe pas à l'état naturel pour des raisons d'encombrement spatial) :

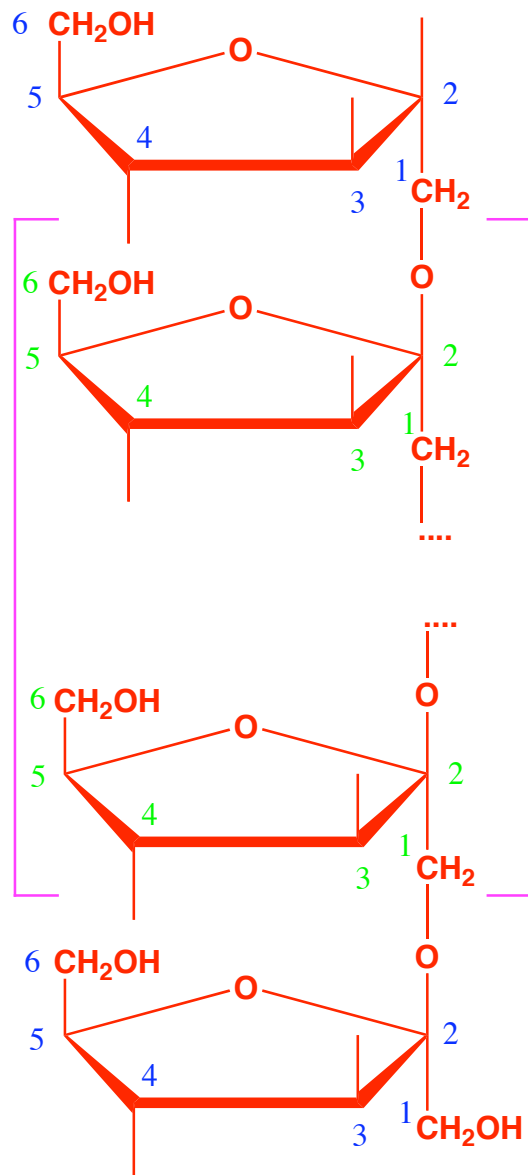
- liés en C₁ pour 3,4 %
- liés en C₂ pour 3,3 %
- liés en C₁ et C₂ pour 93,3 %

Comme il s'agit de β-D-fructofuranose, il est normal qu'un oxydant doux ne réagisse pas avec **G**, les cétones étant nettement moins réactives que les aldoses.

La masse moléculaire d'un polyfructoside à n unités de fructose est de $180 \cdot n - (n-1) \cdot 18 = 162 \cdot n + 18$. On déduit qu'ici $4832 < 162 \cdot n < 4882$, d'où $n = 30$. Le motif de **G** est donc composé de 1 β-D fructofuranose lié en C₁, 1 β-D fructofuranose lié en C₂, et 28 β-D fructofuranoses liés en C₁ et C₂.

G est du type : β-D-fructofuranose (1->2) (β-D-fructofuranosyl (1->2))₂₈ (1->2) β-D-fructofuranoside

Réducteur, peut encore
exister sous forme de cycle
"ouvert"



Non réducteur, ne peut plus
exister sous forme de cycle
"ouvert"

