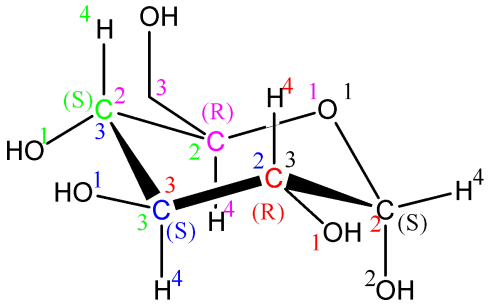
III Le fluor en chimie organique

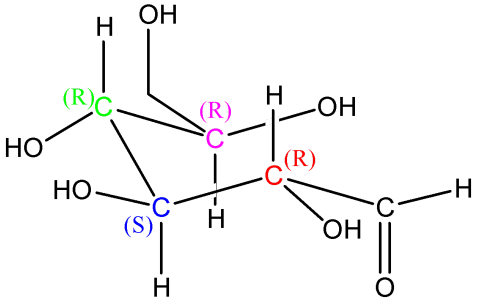
III.A Etude stéréochimique du glucose

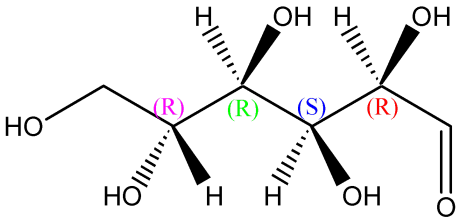
41. Le glucose est représenté indifféremment par les formes A1 et A2 car elles sont en équilibre.

42. Pour chaque atome de carbone asymétrique, on classe les différents substituants par ordre de priorité selon les règles de Cahn-Ingold-Prelog (CIP). On attribue un stéréodescripteur (R) quand le sens de rotation pour aller du substituant n°1 au n°3 est un sens horaire en regardant l'atome de carbone asymétrique avec le substituant n°4 situé derrière lui. On attribue un stéréodescripteur (S) quand ce sens de rotation est un sens antihoraire.

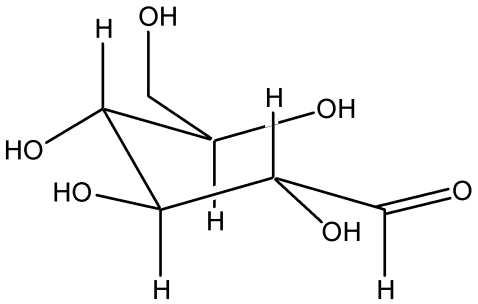


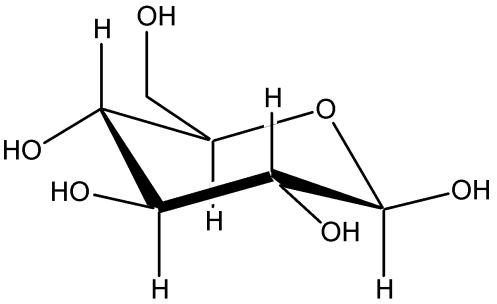
43. Par ouverture de l'hémiacétal cyclique, on peut facilement représenter la forme ouverte comme ci-dessous à gauche, forme équivalente à la représentation de Cram, présentée ci-dessous à droite. On remarque qu'un descripteur stéréochimique est modifié lors de l'ouverture du cycle, en raison d'un changement des préséances. Mais la disposition absolue des substituants dans l'espace ne change pas.





44. Il existe un épimère de A2 car, par libre rotation autour de la liaison carbone1-carbone2 du conformère représenté ci-dessus à gauche, on obtient le conformère représenté ci-dessous à gauche. La cyclisation de ce dernier conduit à l'épimère, A2', représenté ci-dessous à droite.

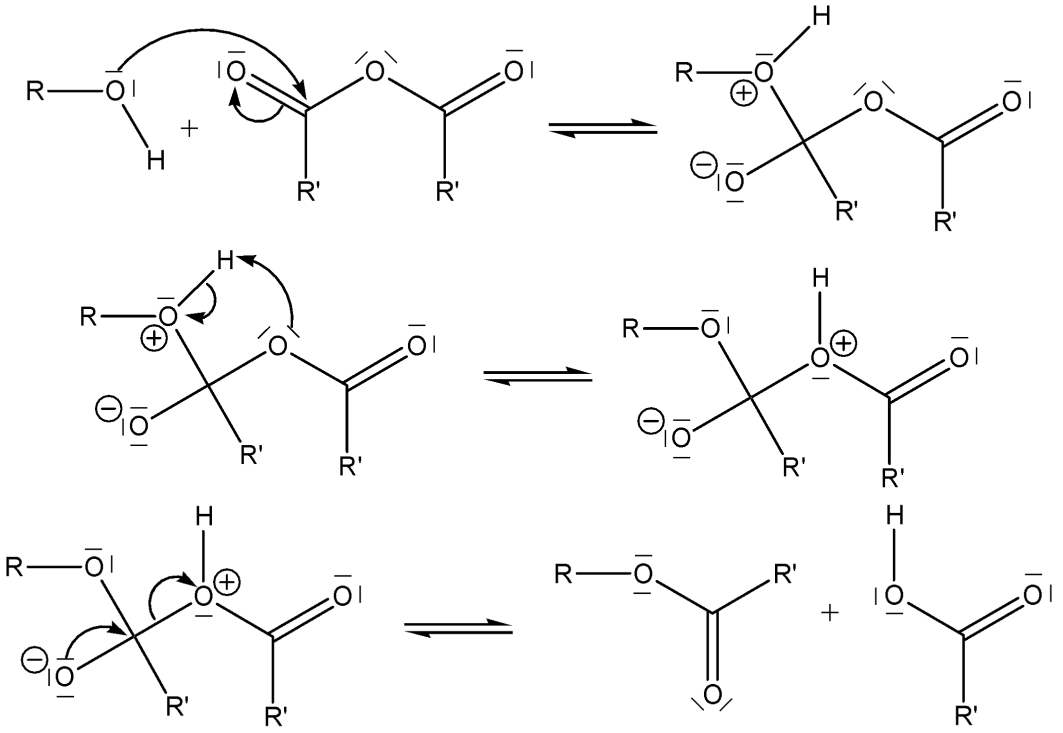




III.B Dérivé fluoré du glucose

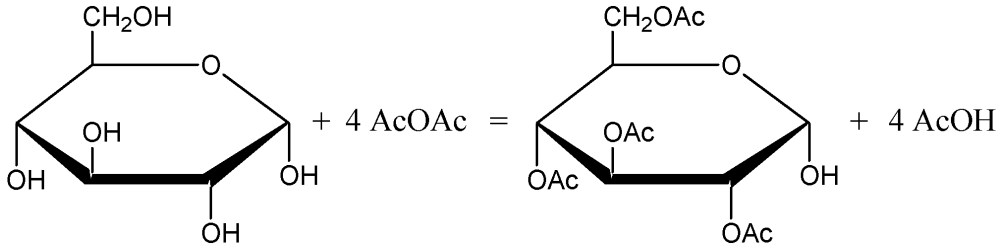
45. Equation de la réaction : $ROH + R'COOOCR' = R'COOR + R'COOH$.

Mécanisme :



46.a) *Il y a une erreur dans l'énoncé. Si* $Ac = CH_3CO$ *alors l'anhydride acétique s'écrit* $AcOAc$ *et pas* $AcOOOAc$.

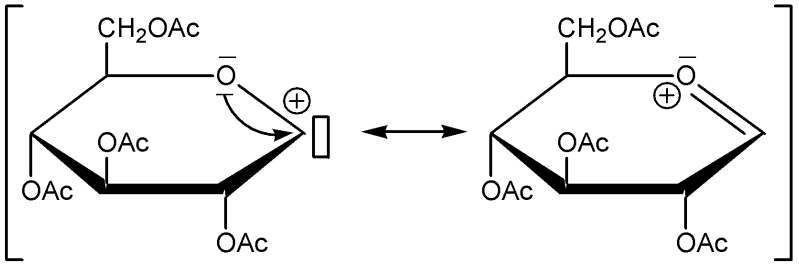
Equation de la réaction :



46.b) B donne C selon une substitution nucléophile.

46.c) L'atome de brome de HBr est le site nucléophile (site capable de céder une paire électronique). L'atome de carbone de l'hémiacétal de B est le site électrophile (site capable d'accepter une paire électronique).

46.d) Le passage par le carbocation est favorisé car il y a une délocalisation de la charge positive comme le montre l'écriture d'une forme mésomère :



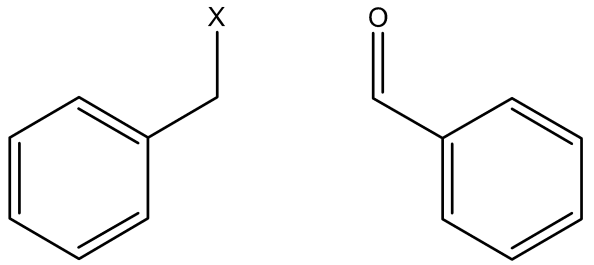
46.e) Avec le (R)-butan-2-ol, s'il y a passage par un carbocation, il y a autant de chance que le nucléophile arrive par au-dessus ou par en dessous du plan du carbocation donc on obtient deux stéréoisomères dans les mêmes proportions soit $50\ \%$ pour chacun.

46.f) Pour $B \rightarrow C$, on n'obtient pas les deux stéréoisomères dans les mêmes proportions car le composé B est asymétrique ce qui favorise une approche par rapport à un côté du plan du carbocation plutôt qu'un autre (d'après l'énoncé ce serait une approche par au-dessus du plan qui serait privilégiée).

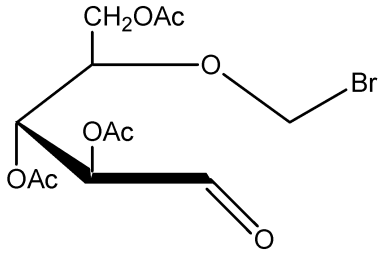
47.a) Lors de la réaction, il y a passage du métal zinc à l'ion zinc (II) ce qui correspond à une oxydation du zinc. Le zinc joue donc le rôle de réducteur.

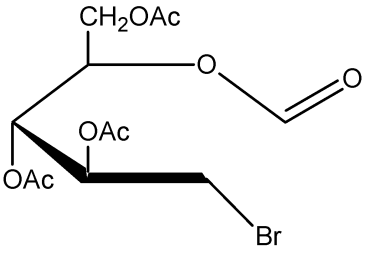
47.b) La création d'une double liaison $C=C$ par l'intermédiaire d'un ylure de phosphore s'appelle une réaction de Wittig.

47.c) Pour synthétiser le 1,2-diphényléthène selon une réaction de Wittig, il faut utiliser comme dérivé halogéné un halogénométhylbenzène et comme composé carbonylé le benzaldéhyde, représentés ci-contre, respectivement à gauche et à droite.

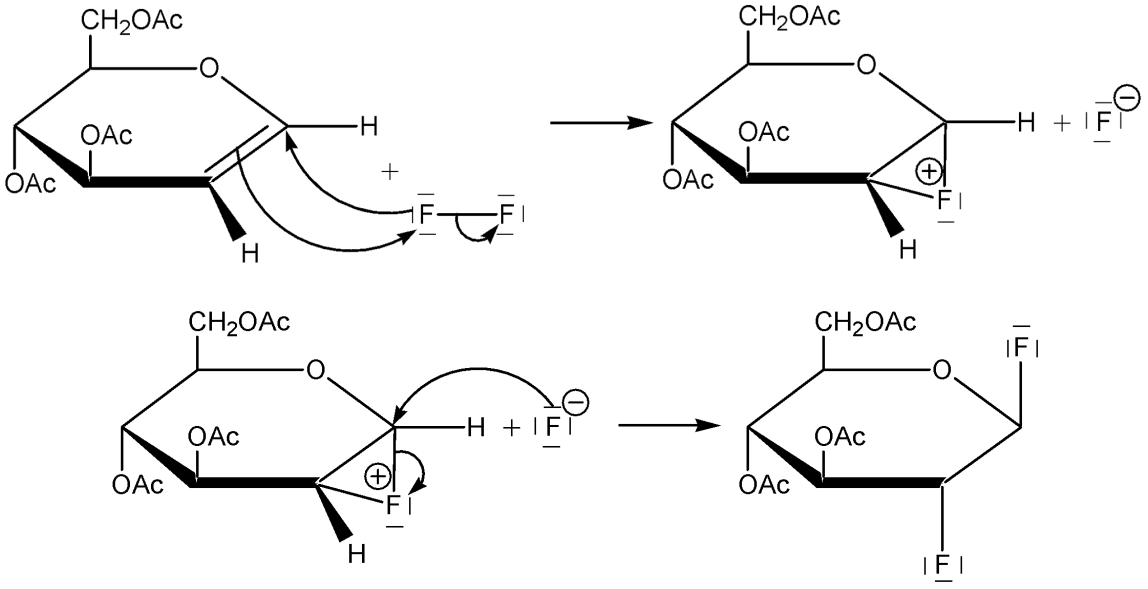


47.d) Pour synthétiser D par cette méthode, on peut envisager les deux composés suivants :

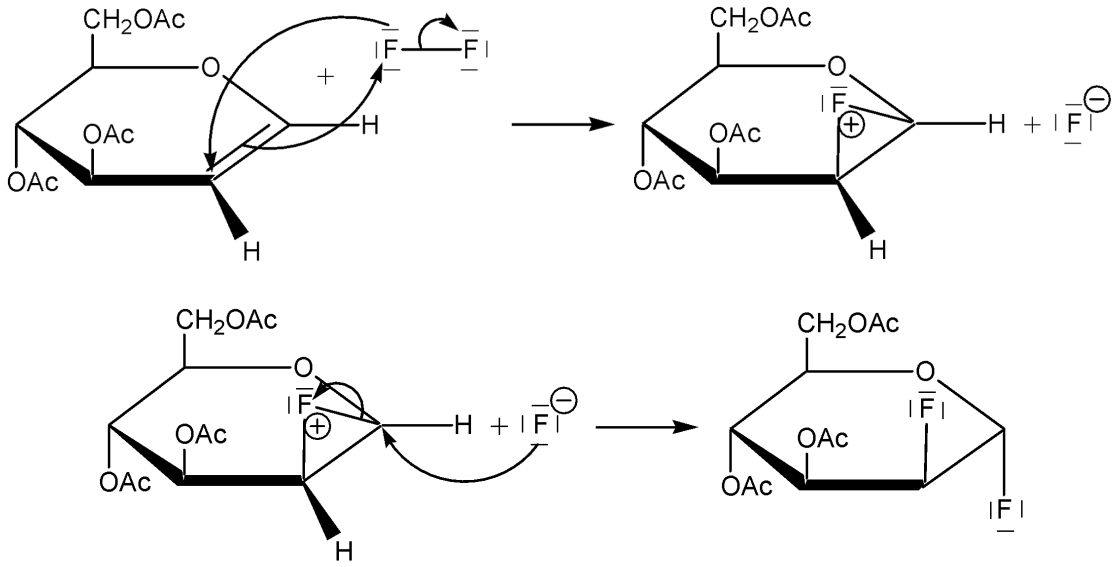




48.a) Mécanisme :



48.b) Mécanisme justifiant l'obtention de E2 :



48.c) Les deux autres stéréoisomères sont :



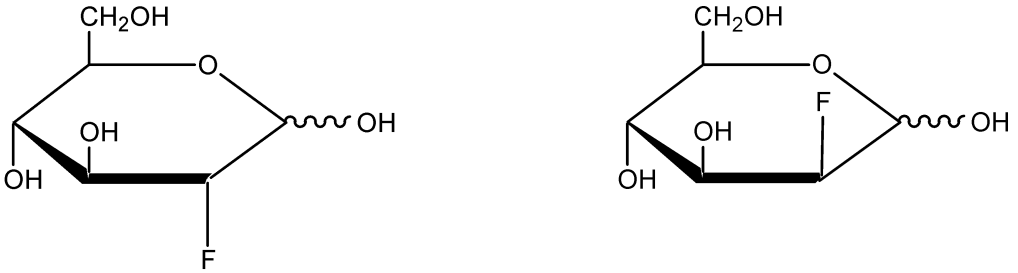
et

48.d) Ces stéréoisomères n'apparaissent pas dans les produits formés car la dernière étape est une substitution nucléophile bimoléculaire donc le nucléophile arrive du côté opposé au groupe partant.

49.a) F1 et F2 sont des diastéréoisomères donc on peut envisager de les séparer à l'aide d'une distillation.

49.b) La réaction permettant de former ce groupe d'atomes est une substitution nucléophile.

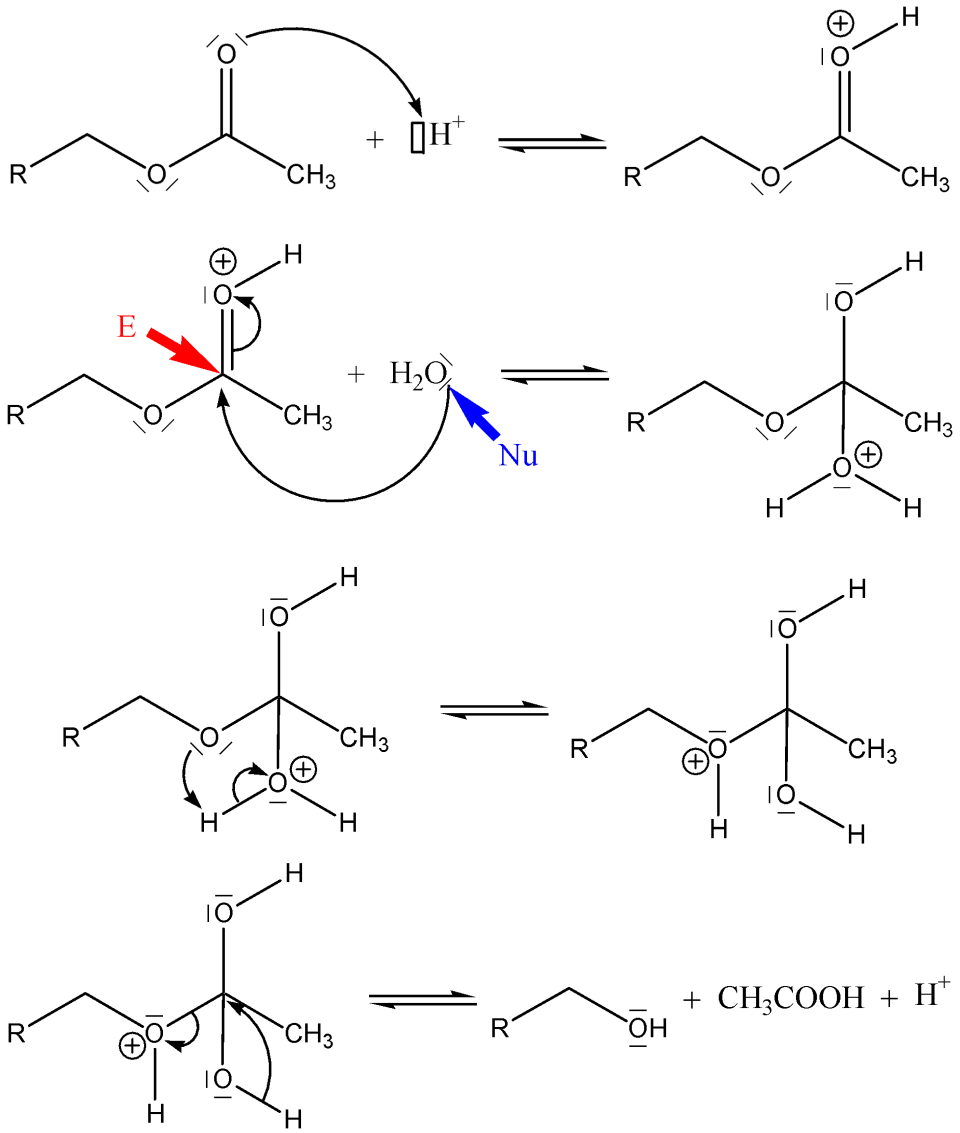
Il y a visiblement une erreur dans l'énoncé au vu des deux questions suivantes. Les formules de F1 et F2 doivent être celles présentées ci-dessous, respectivement à gauche et à droite, pour pouvoir répondre à ces questions :



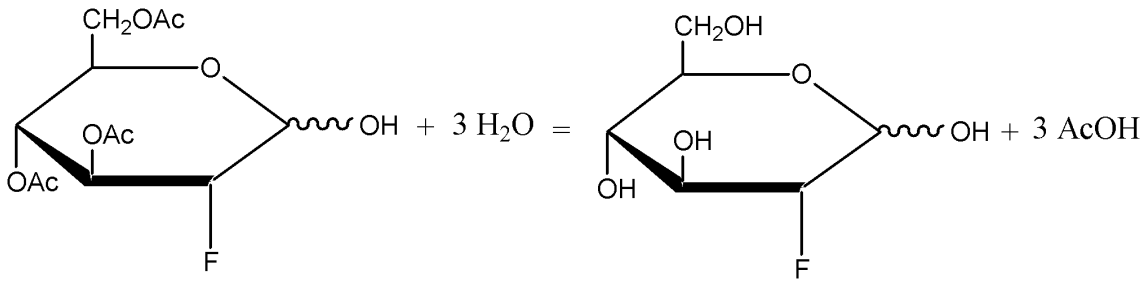
49.c) La deuxième réaction mise en jeu lors du passage de E à F est une réaction d'hydrolyse des fonctions esters.

49.d) *L'annexe n'est pas donnée dans le sujet.*

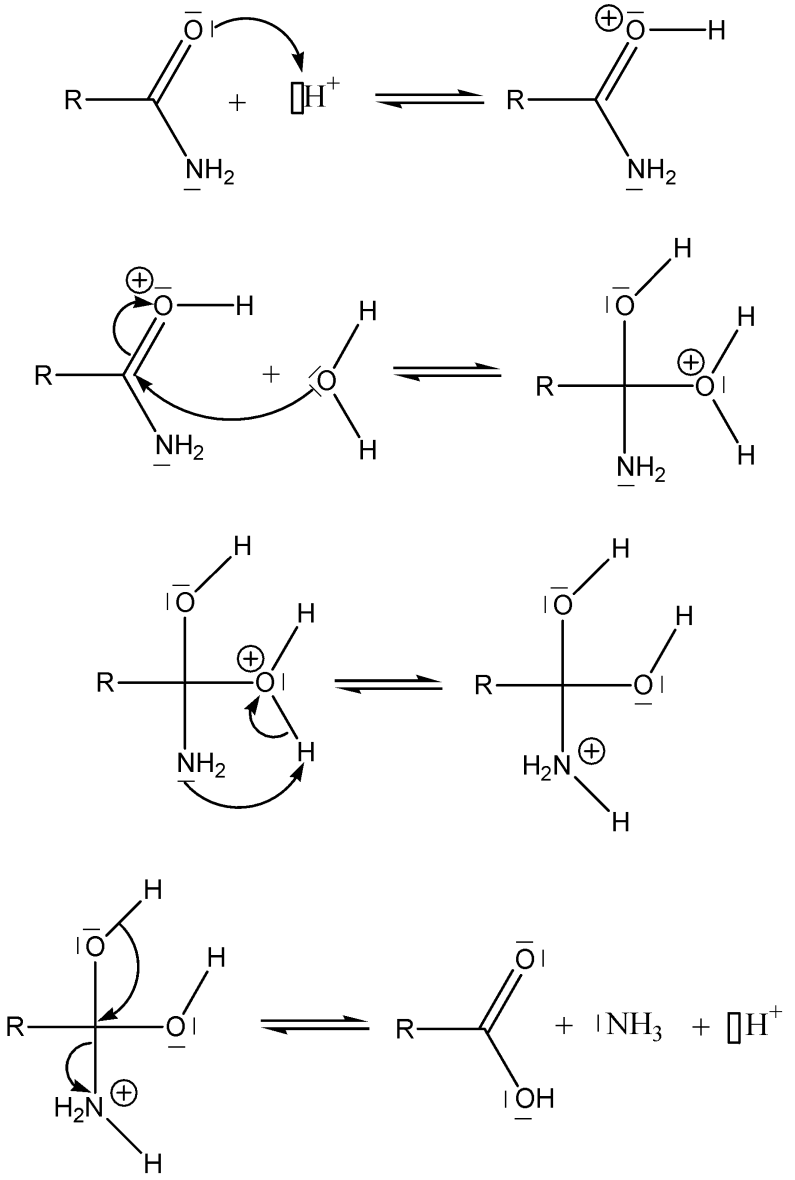
Mécanisme :



49.e) Voir ci-dessus, avec E pour site électrophile et Nu pour site nucléophile.
49.f) Equation de la réaction :



49.g) Un catalyseur est une espèce chimique qui accélère une réaction sans apparaître dans son équation. Pour cette réaction, H^+ est un catalyseur
49.h) Un amide est un dérivé d'acide qui s'hydrolyse en milieu acide selon le mécanisme suivant :



49.i) D'après le Doc 13, E (*et non D comme écrit dans ce Doc*) l'eau est mise en large excès, ce qui favorise la formation des produits. En effet, le quotient de réaction s'écrit $Q_r = \frac{a_{alcool}.a_{acide}}{a_{ester}.a_{eau}}$. Comme l'activité de l'eau est grande, le quotient de réaction ne peut atteindre la valeur de la constante d'équilibre que si l'activité de l'alcool et de l'acide sont fortes ce qui correspondant à un avancement final fort, proche de l'avancement maximal.

49.j) La première étape, $A \rightarrow B$, correspond à une étape de protection. La dernière étape, $E \rightarrow F$, correspond à une étape de déprotection.