

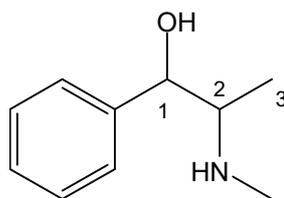
TD n°0
ORGA – CHIMIE ORGANIQUE

Exercice ORGA0-1 : L'éphédrine

L'éphédrine est un alcaloïde fréquemment utilisé comme décongestionnant issu des plantes du genre *Ephedra*. L'éphédrine est utilisée dans divers pays pour le traitement de l'asthme, de l'obésité ou lors d'interventions chirurgicales pour maintenir une pression artérielle haute.

Proche chimiquement des amphétamines et des cathinones, utilisée à des fins de dopage chez les sportifs, elle est régulée dans de nombreux pays, et des spécialités pharmaceutiques en vente libre la contenant ont été retirées du marché.

L'éphédrine a pour formule topologique :



1. Donner sa formule brute.

2. Combien l'éphédrine possède-t-elle de carbones asymétriques ? En déduire le nombre de stéréoisomères de l'éphédrine puis les représenter en représentation de Cram.

3. Indiquer la relation de stéréochimie existant entre chaque stéréoisomère.

La molécule naturelle d'éphédrine, extraite de différentes espèces d'*Ephedra* est l'isomère (1*R*,2*S*).

4. Parmi les molécules représentées en 2, indiquer la molécule naturelle.

5. Représenter cette molécule en projection de Newman selon l'axe C₁-C₂. Le groupe phényl sera abrégé Ph-.

6. La molécule naturelle est lévogyre.

6.1. Que cela signifie-t-il ?

6.2. Comment cette propriété se détermine-t-elle ?

7. Parmi les molécules représentées en 2,

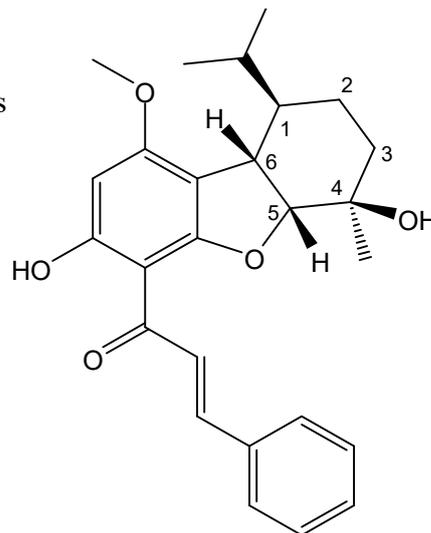
7.1. la (ou les)quelle(s) ont les mêmes températures de fusion et d'ébullition que l'éphédrine naturelle ?

7.2. la (ou les)quelle(s) ont la même réactivité vis à vis d'un réactif achiral ?

7.3. la (ou les)quelle(s) ont les mêmes propriétés biologiques ?

Exercice ORGA0-2 : Le lindérol A

Le (-)- lindérol A est une molécule naturelle qui possède des propriétés inhibitrices de la biosynthèse de mélanine.



Document : Le nombre d'insaturations

On appelle insaturation toute paire d'hydrogènes manquante par rapport à la formule de l'alcane correspondant : une double liaison ou un cycle correspondent à une insaturation, une triple liaison correspond à deux insaturations.

On peut déterminer le nombre d'insaturations, noté n , d'une molécule à partir de sa formule brute grâce à la formule suivante :

$$n = \frac{2 \times n_{\text{tétra}} + 2 + n_{\text{tri}} - n_{\text{mono}}}{2}$$

où :

$n_{\text{tétra}}$ est le nombre d'atomes tétravalents (ex : C...);

n_{tri} est le nombre d'atomes trivalents (ex : N...);

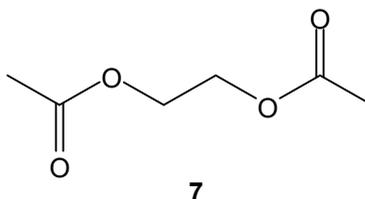
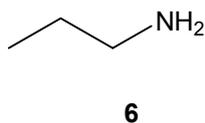
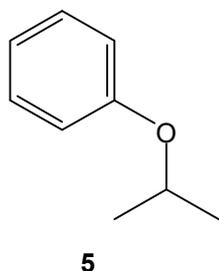
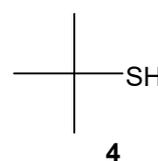
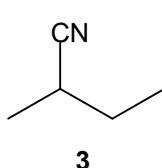
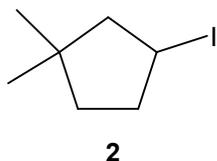
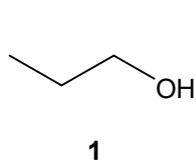
n_{mono} est le nombre d'atomes monovalents (ex : H, Cl...)

les atomes divalents (ex : O...) n'interviennent pas dans la formule.

1. Déterminer la formule brute du lindérol A.
2. À l'aide du document, calculer le nombre d'insaturations dans la molécule de lindérol A et vérifier la cohérence du résultat obtenu avec la structure de la molécule.
3. Combien cette molécule possède-t-elle de carbone asymétrique ? Indiquer le nombre de stéréoisomères du lindérol A.
4. Représenter l'énantiomère du lindérol A et au choix un de ses diastéréoisomères.
5. Donner, en le justifiant, la configuration des carbones 4 et 6.
6. Donner, en le justifiant, la configuration de la double liaison C=C.

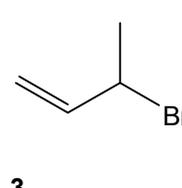
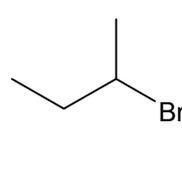
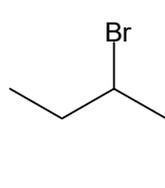
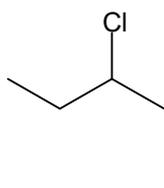
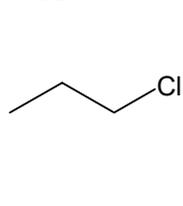
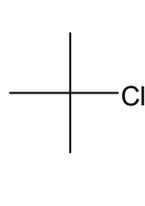
Exercice ORGA0-3 : Réactif d'une substitution nucléophile SN

Proposer un bromoalcane et un nucléophile utilisables pour la synthèse des composés suivants :

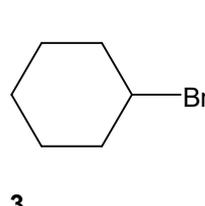
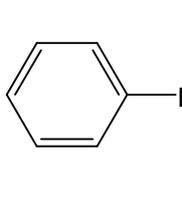
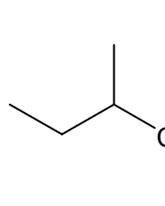
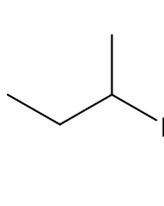
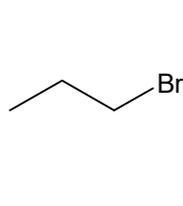
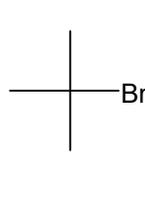


Exercice ORGA0-4 : Facteurs influençant la vitesse d'une SN₁ ou d'une SN₂

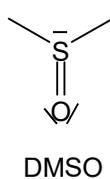
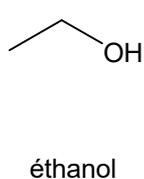
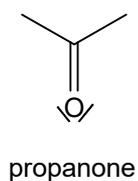
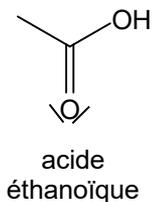
1. Pour chacun des couples suivants, préciser, en justifiant, quelle molécule réagit le plus facilement selon un mécanisme de type SN₁.



2. Même question pour un mécanisme de type SN₂.

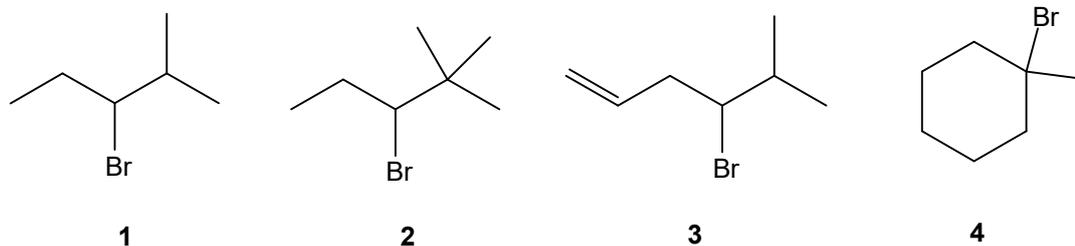


3. Parmi les solvants suivants lesquels favorisent le mécanisme SN₁ ? SN₂ ?



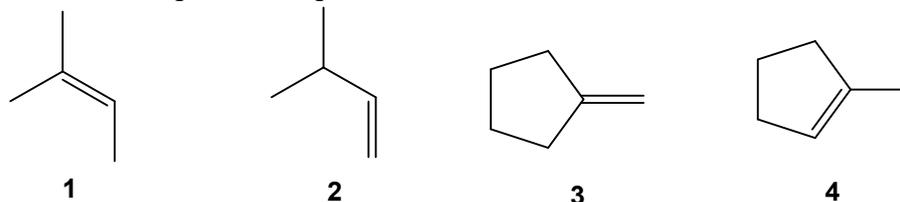
Exercice ORGA0-5 : Sélectivité de la β -élimination E_2

À partir des réactifs suivants, déterminer, en justifiant, la structure du produit majoritaire obtenu par élimination E_2 .



Exercice ORGA0-6 : Régiosélectivité de la β -élimination E_2

Proposer des dérivés bromés conduisant majoritairement ou exclusivement aux produits suivants par l'action d'une base forte peu nucléophile.



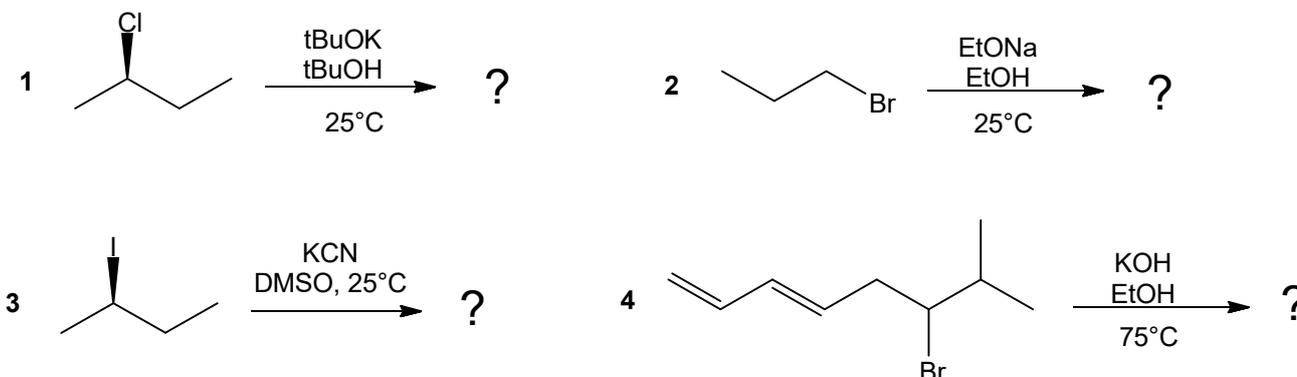
Exercice ORGA0-7 : Compétition S_N/E

Déterminer, en le justifiant, le produit majoritaire des réactions suivantes.

tBu désigne le groupe tertiobutyle $(CH_3)_3C-$

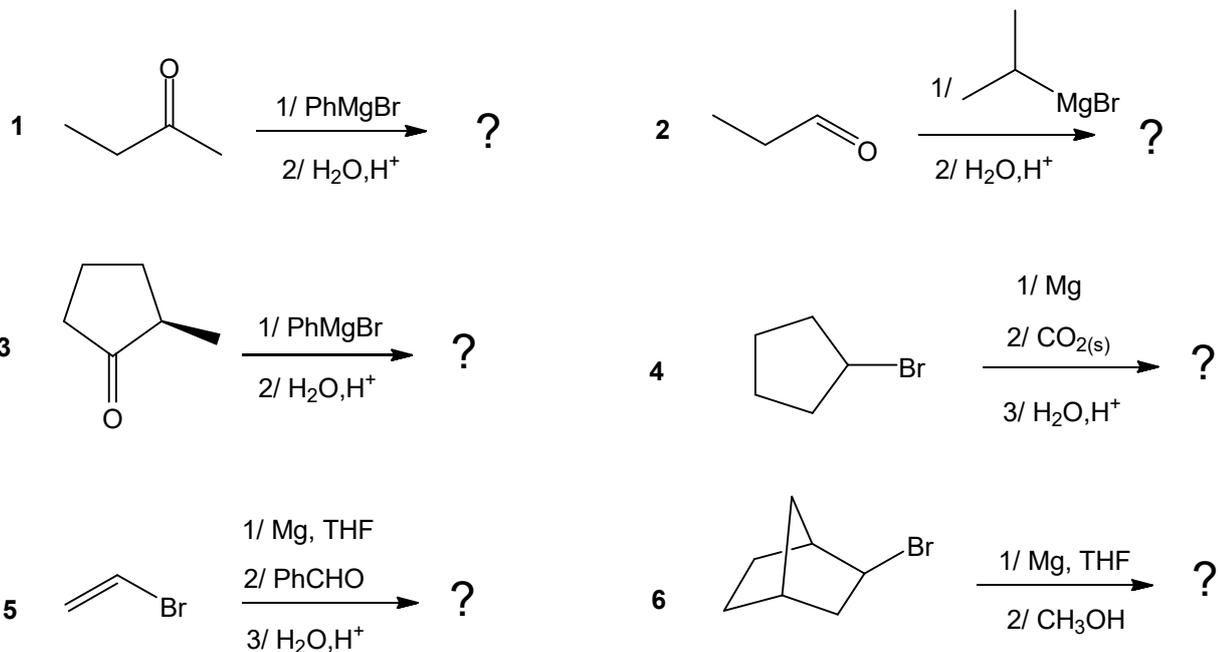
Et désigne le groupe éthyle CH_3-CH_2-

On rappelle que les sels alcalins (solides ioniques avec comme cation Li^+ , Na^+ ou K^+) sont solubles dans les solvants organiques comme les alcools et libèrent leurs ions constitutifs.



Exercice ORGA0-8 : Réactions utilisant un organomagnésien

Déterminer le(s) produit(s) associé(s) aux schémas de synthèse suivants.



Exercice ORGA0-9 : Séquences réactionnelles

Proposer une séquence réactionnelle mettant en jeu, entre autres, un dérivé bromé à trois atomes de carbone pour synthétiser les molécules suivantes.

