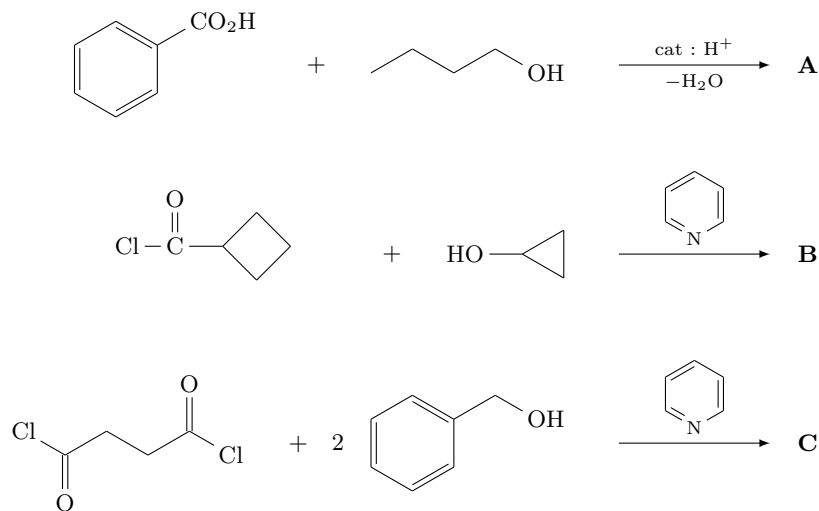


Exercices

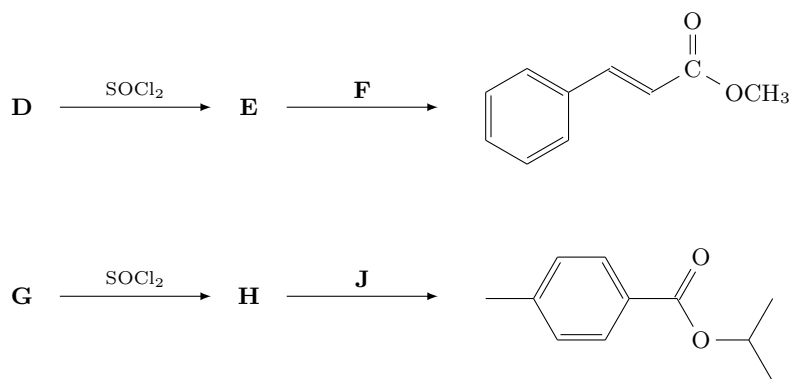
Application du cours

Exercice 1 : synthèse d'esters

1. Déterminer les produits formés.

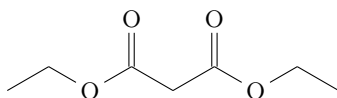


2. Déterminer les composés inconnus permettant de réaliser une synthèse efficace des esters proposés.



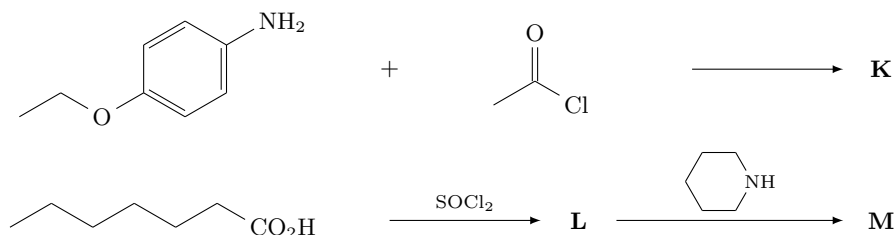
Exercice 2 : synthèse du malonate de diéthyle

Proposer des produits de départ et une voie de synthèse du malonate de diéthyle.

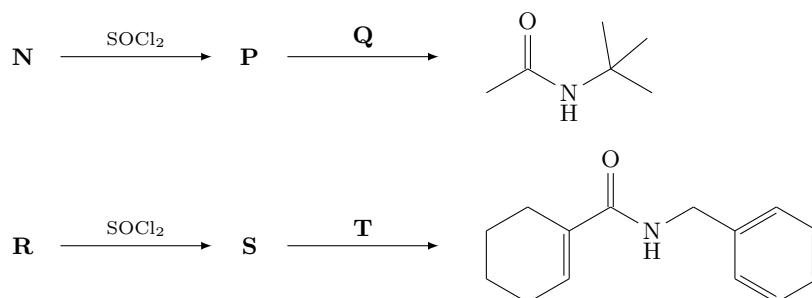


Exercice 3 : synthèse d'amide

1. Déterminer les produits formés.

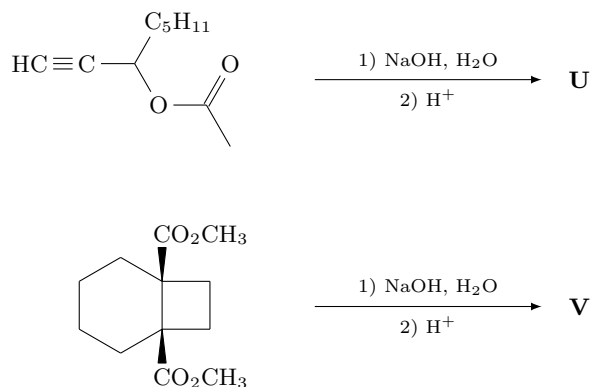


2. Déterminer les composés inconnus permettant de réaliser une synthèse efficace des amides proposés.



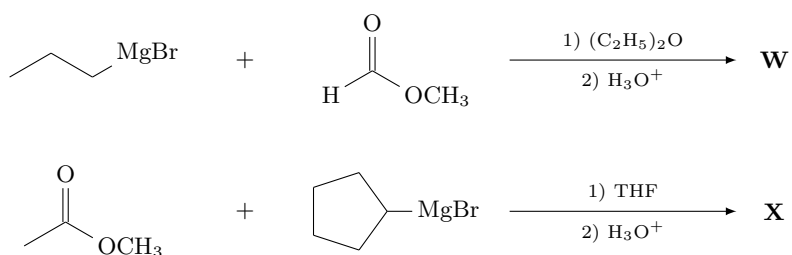
Exercice 4 : saponification

Donner le résultat des réactions suivantes, effectuées sous chauffage à reflux.



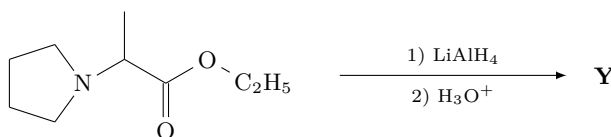
Exercice 5 : réaction d'un organomagnésien

Écrire le résultat des réactions suivantes, dans lesquelles on fait réagir deux équivalents d'organomagnésien.

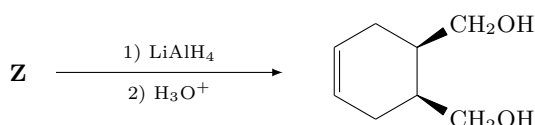


Exercice 6 : réduction par les hydrures

1. Déterminer le produit de la réaction suivante, et préciser combien d'équivalents d'aluminohydrure de lithium sont nécessaires.



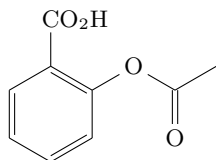
2. Déterminer l'ester éthylique de départ dans cette réaction. Combien d'équivalents d'aluminohydrure de lithium sont-ils nécessaires ?



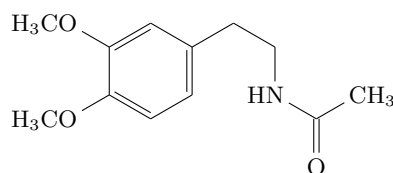
Entrainement

Exercice 7 : synthèses de deux molécules actives

Proposer des produits de départ et une voie de synthèse efficace pour obtenir l'acide acétylsalicylique (aspirine). Même question pour obtenir la dopamine.



aspirine

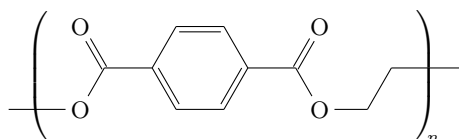


dopamine

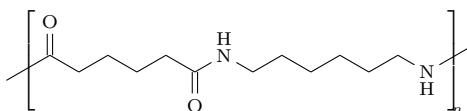
Exercice 8 : polyesters et polyamides

Les polyesters et les polyamides sont des polymères synthétiques aux applications variées, en particulier pour réaliser des fibres ou des bandes, par exemple des textiles. On donne ci-dessous la structure du polytéréphtalate d'éthylène (PET) et du nylon.

1. Déterminer le diacide et le diol nécessaires à la synthèse du PET.



2. Déterminer le dichlorure d'acyle et la diamine nécessaires à la synthèse du nylon.



Exercice 9 : formation d'une lactone

On étudie la réaction dont le bilan est donné ci-dessous, et qui est catalysée par les ions H^+ .



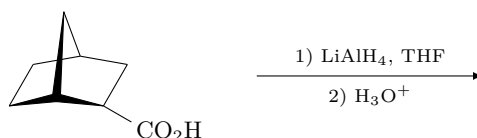
1. Déterminer la formule brute de **L**.
2. Proposer une formule topologique pour **L**.

On obtient minoritairement un composé **E** comportant 12 atomes de carbone, et la proportion de ce composé augmente si on travaille avec des milieux de plus en plus concentrés en composés de départ.

3. Proposer une formule pour **E**.
4. Comment peut-on justifier que la formation de **L** soit favorisée par rapport à celle de **E** en milieu dilué ?

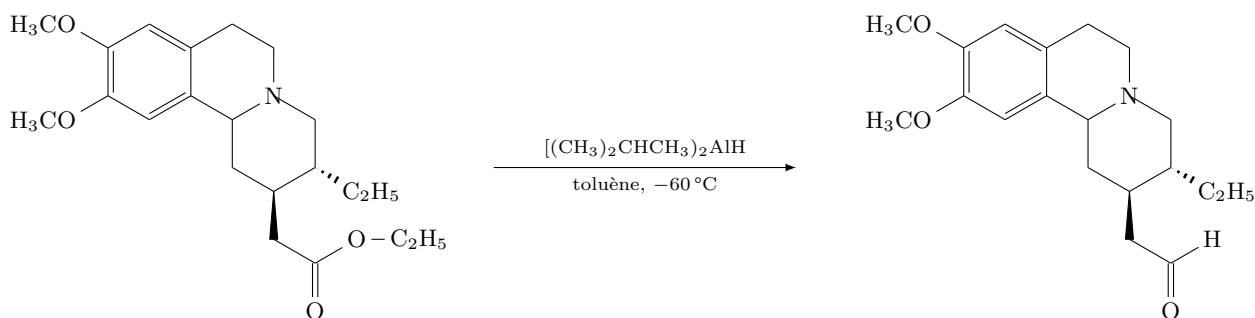
Exercice 10 : réduction des acides par les hydrures

L'aluminohydruure de lithium réagit sur les acides carboxyliques, aussi bien que sur les esters. En déduire le résultat de la réaction suivante, et proposer un bilan pour la réaction.



Exercice 11 : chimiosélectivité des hydrures d'aluminium et de bore

Il existe de nombreux dérivés de l'aluminohydruure de lithium. En fonction des modifications effectuées, la réactivité peut être modulée de façon très fine. Ainsi, l'hydrure de diisobutylaluminium permet la réaction suivante.

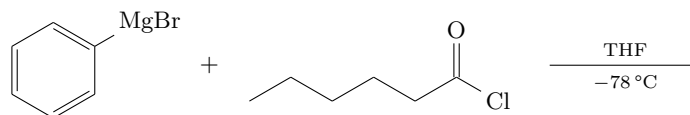


1. Quel aurait été le résultat de la réaction si on avait utilisé $LiAlH_4$?
2. Quel aurait été le résultat de la réaction si on avait utilisé $NaBH_4$?
3. De quelle sélectivité s'agit-il ?

Exercice 12 : réaction d'un organomagnésien sur un chlorure d'acyle

Si on fait réagir un chlorure d'acyle avec un excès d'organomagnésien, on obtient un alcool. En revanche, si on introduit seulement un équivalent d'organomagnésien à basse température, on obtient une cétone avec un excellent rendement.

1. Déterminer le produit obtenu lors de la synthèse suivante.



2. Écrire le mécanisme de la réaction.
3. Expliquer alors la différence observée selon la quantité d'organomagnésien introduite.

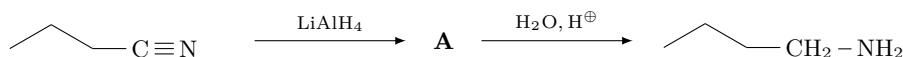
Exercice 13 : action d'un organomagnésien sur un carbonate organique

Quel produit obtient-on à l'issue de la réaction suivante, dans le cas où l'organomagnésien est introduit en large excès ? On peut s'aider en écrivant le mécanisme.



Exercice 14 : réduction des nitriles par les hydrures

Les nitriles peuvent être réduits en amines primaires par l'ion aluminohydruure, selon une réaction dont le mécanisme n'est pas complètement connu. Ainsi, le butanenitrile est converti en butanamine par réaction avec l'aluminohydruure de lithium en milieu aprotique apolaire, suivie d'un traitement hydrique.



1. Parmi les 4 atomes d'hydrogène qui sont ajoutés à la molécule de départ, identifier ceux qui arrivent en tant que nucléophiles et ceux qui arrivent en tant qu'électrophiles.
2. Proposer une structure pour **A**, qui possède vraisemblablement des liaisons N – Al.

Exercice 15 : à la fin il faut faire la vaisselle

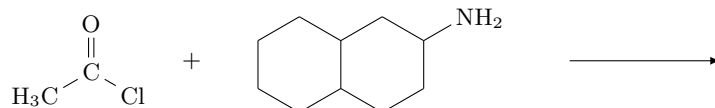
Un chimiste ayant réalisé une synthèse utilisant le chlorure d'hexanoyle, termine sa journée en lavant sa vaisselle. Celle-ci est contaminée par des traces des réactifs utilisés et des produits formés. La solution la plus rapide et la moins chère est évidemment d'utiliser de l'eau. Cependant, le chlorure d'hexanoyle tout comme l'acide hexanoïque ont des odeurs infectes.

1. Représenter le chlorure d'hexanoyle et l'acide hexanoïque.
2. Suggérer une méthode simple mais efficace pour ne pas être suffoqué lors de la vaisselle. On pourra utiliser sa culture sur les odeurs des dérivés d'acide, et on veillera à n'utiliser qu'une alternative peu chère et peu toxique.

Travaux dirigés

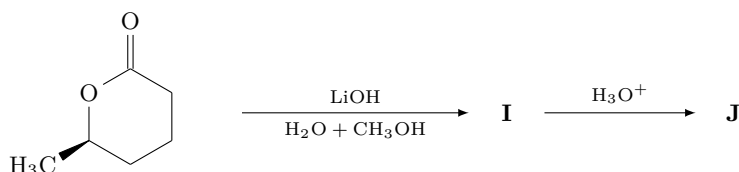
Exercice 1 : réaction d'addition - élimination

Écrire le mécanisme de la réaction suivante, et préciser le produit obtenu. Dans quelles proportions doit-on introduire les réactifs ?



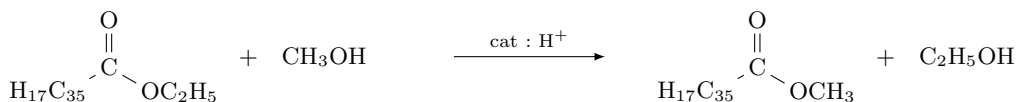
Exercice 2 : saponification d'une lactone

Les lactones sont des esters cycliques. Écrire le mécanisme et donner les produits obtenus lors de la réaction suivante.

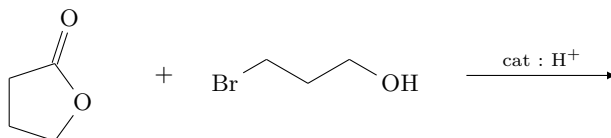


Exercice 3 : réaction des esters avec les alcools et les amines

Les esters réagissent avec les alcools selon une réaction appelée « transestérification », comme celle représentée ci-dessous.

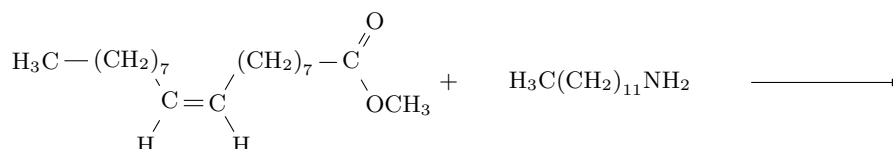


1. Sans écrire le mécanisme, expliquer le rôle de chaque molécule dans le processus.
2. En déduire le produit de la réaction suivante.



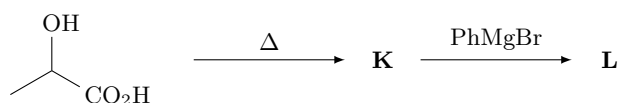
Une réaction apparentée existe avec les amines, qui réagissent sans catalyseur avec les esters.

3. En écrivant le mécanisme, donner le produit formé par la réaction suivante.



Exercice 4 : synthèse magnésienne

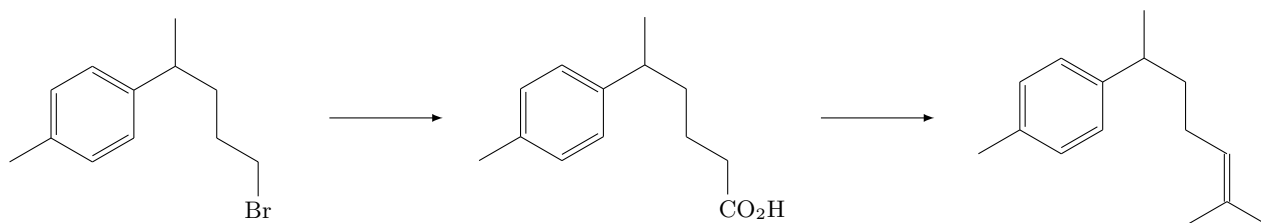
L'acide lactique (acide 2-hydroxypropanoïque) mène à un composé cyclique **K** C₆H₈O₄ par simple chauffage. On fait ensuite réagir **K** avec 4 équivalents de bromure de phénylmagnésium.



1. Déterminer la structure de **K**.
2. Déterminer la structure de **L**.
3. Pourquoi la première étape était-elle indispensable ?

Exercice 5 : synthèse du α -curcumène

Le α -curcumène est un sesquiterpène qu'il est possible de préparer à partir du bromoalcane ci-dessous.



1. Proposer un schéma de synthèse (2 étapes) menant du bromoalcane initial à l'acide carboxylique.
2. Proposer un schéma de synthèse (4 étapes) menant de l'acide carboxylique au α -curcumène. On pourra utiliser la réaction de déshydratation d'un alcool :

