

Exercices

Application du cours

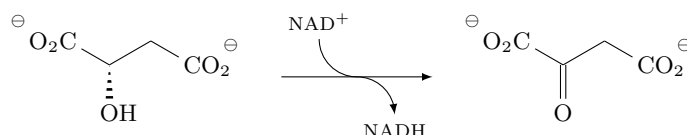
Exercice 1 : type de réactions

Pour chacune des réactions suivantes, déterminer à quel type on peut la rattacher (acido-basique, oxydoréduction, addition, substitution, élimination).

1. Conversion du 2-phosphoglycérate en phosphoénolpyruvate.



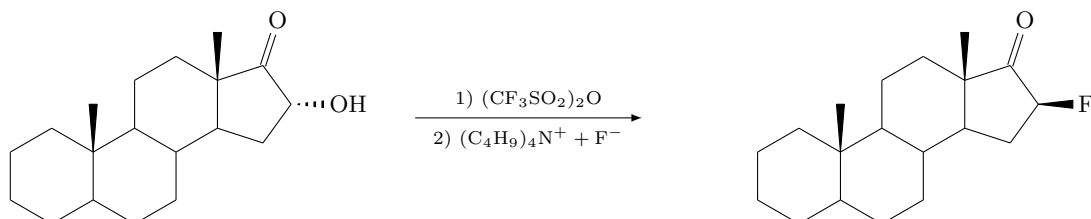
2. Conversion du L-malate en oxaloacétate.



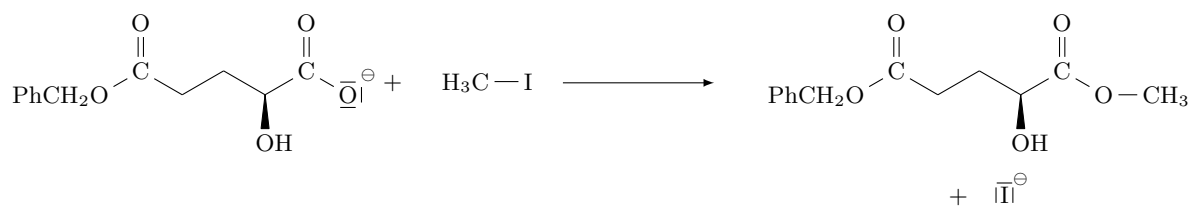
3. Réaction du cyanure sur une α -énone (Ph est le groupe phényle C_6H_5).



4. Fluorination d'un dérivé du cholestérol.

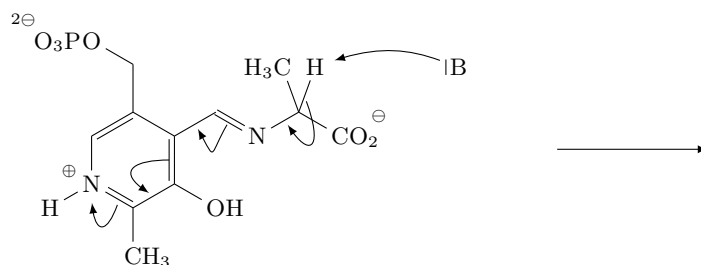


5. Formation d'un ester méthylique : décrire la réaction du point de vue de chacun des deux réactifs.

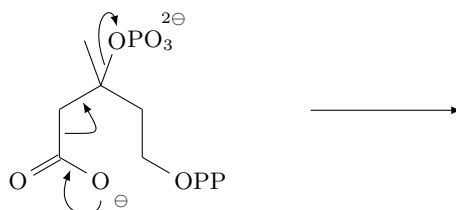


Exercice 2 : suivre les flèches courbes

1. Déterminer quel est le produit obtenu en suivant les réorganisations électroniques indiquées par les flèches. Le composé B est une base.

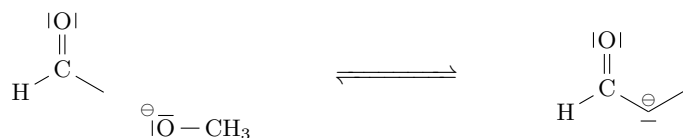


2. Déterminer quel est le produit obtenu en suivant les réorganisations électroniques indiquées par les flèches.

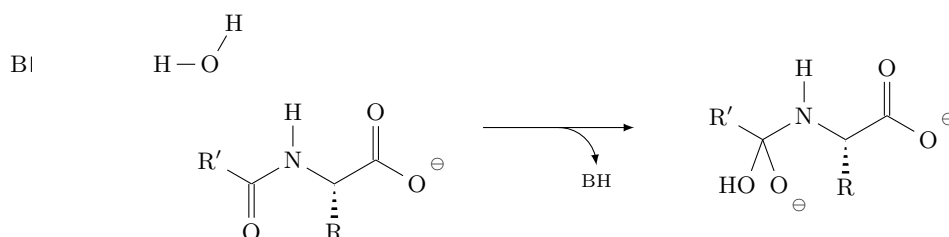


Exercice 3 : écrire les flèches courbes

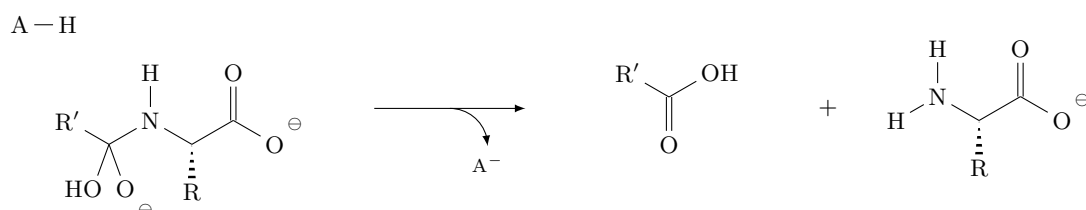
1. Écrire avec le formalisme des flèches courbes la réaction de formation de l'énolate à partir du propanal et de l'ion méthanolate.



2. Écrire les flèches courbes correspondant à la transformation en deux étapes ci-dessous. Dans la première étape, une base B arrache un proton de l'eau.

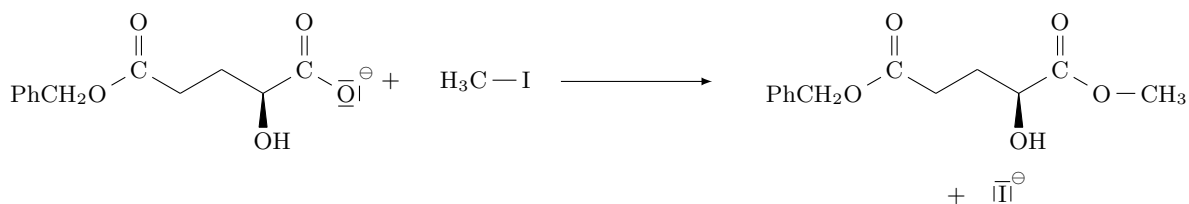


Dans la seconde étape, un acide HA réagit.



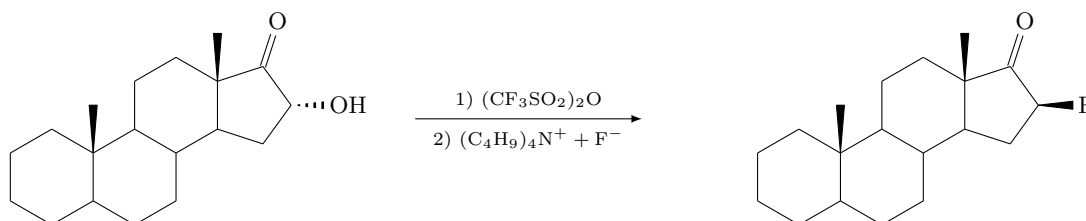
Exercice 4 : sites électrophile et nucléophile lors d'une estérification

Identifier le site nucléophile et le site électrophile dans la réaction suivante.



Exercice 5 : analyse d'une réaction de fluorination

On considère la réaction de fluorination suivante.



1. En considérant la réaction qui est rompue, déterminer le site électrophile qui est mis en jeu. En déduire sous quelle forme le fluor réagit.
2. En terme de sélectivité, que dire de la réaction ?

Exercice 6 : analyse de la formation d'un nitrile

On considère la réaction du cyanure sur une α -énone (Ph est le groupe phényle C_6H_5), et l'ensemble des deux doubles liaisons $\text{C}=\text{O}$ et $\text{C}=\text{C}$ conjuguées constitue la fonction « énone ».

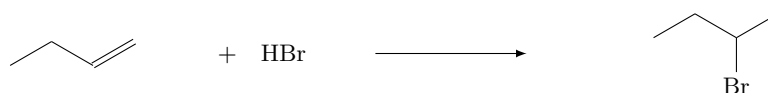


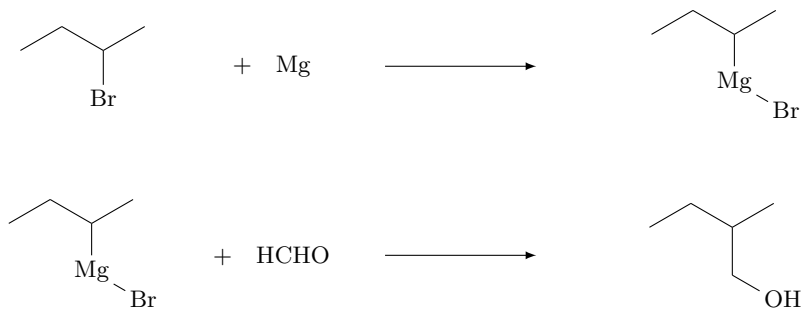
1. Quelle est la réactivité du cyanure ? En déduire le rôle que joue l' α -énone.
2. Peut-on envisager un autre site où le cyanure pourrait réagir. De quel type de sélectivité s'agit-il ?

Entraînement

Exercice 7 : d'un alcène à un alcool

On considère la séquence réactionnelle suivante.

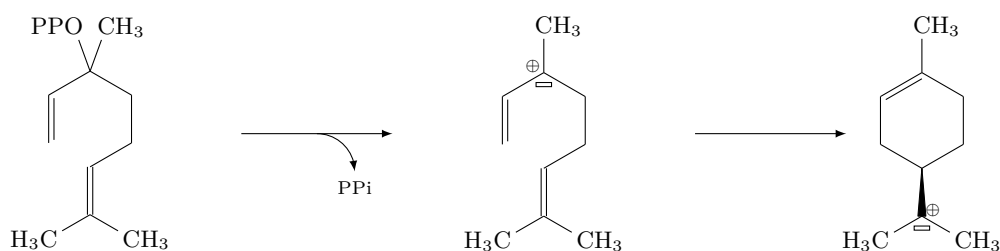




1. Quelle est la nature de la première étape. Discuter de sa sélectivité.
2. Quelle est la nature de la deuxième étape. Quel est l'intérêt de créer une liaison C – Mg.
3. Nommer le composé HCHO, et écrire son schéma de Lewis. Quel rôle joue-t-il dans la troisième étape ?
4. Quelle est la transformation globale qui a été réalisée dans cette synthèse ?

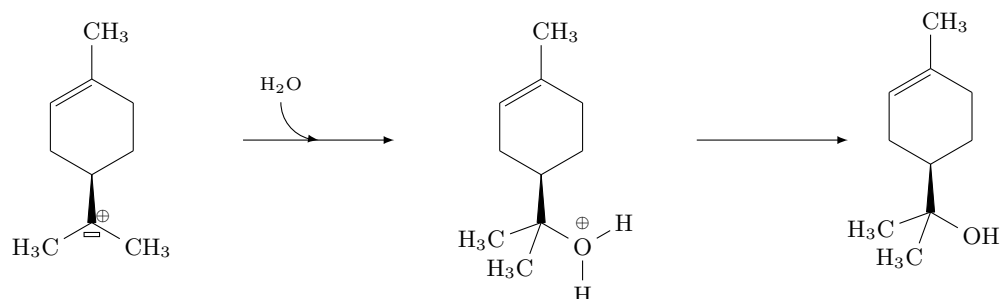
Exercice 8 : biosynthèse de l' α -terpinéol

L' α -terpinéol est un terpène qui est naturellement synthétisé à partir du linalyl diphosphate par certaines plantes. La première partie du processus est donné ci-dessous, avec PPO le groupe diphosphate.



1. Expliquer pourquoi le départ de l'anion diphosphate entraîne la formation d'un carbocation.
2. Proposer un réarrangement des doublets d'électrons, avec le formalisme des flèches courbes, expliquant la seconde étape.
3. Y a-t-il une ou plusieurs sélectivité dans ce processus ? Si oui, laquelle ou lesquelles ?

La synthèse se poursuit avec la réaction d'une molécule d'eau sur le carbocation obtenu précédemment.

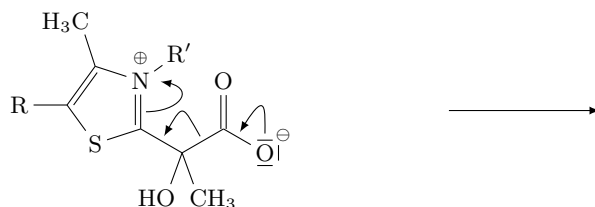


4. Quel est le rôle de l'eau dans cette réaction ?
5. Écrire le mécanisme d'action de l'eau à l'aide des flèches courbes.
6. Quelle est la nature de la dernière étape ? Quel autre réactif est probablement mis en jeu ?

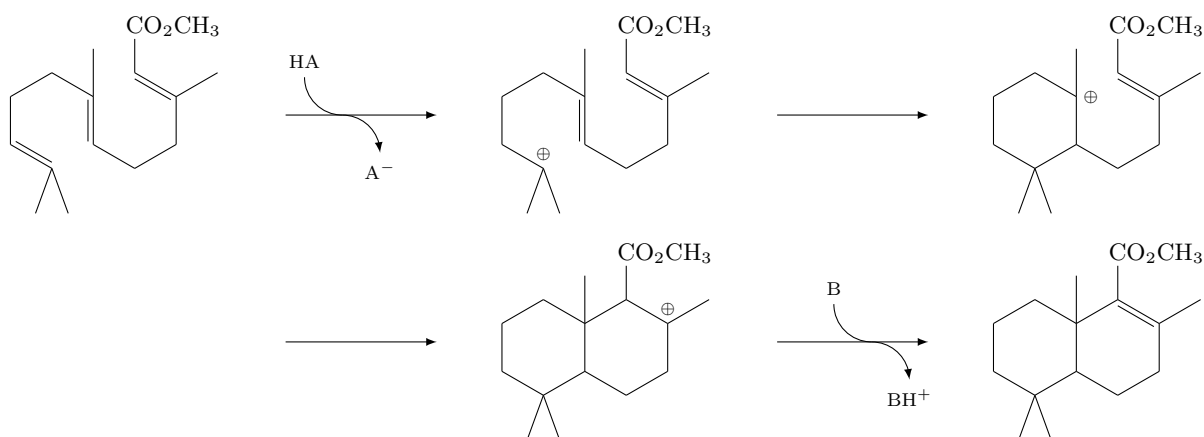
Travaux dirigés

Exercice 1 : flèches courbes

1. Donner les produits formés à l'issue de la réaction suivante.

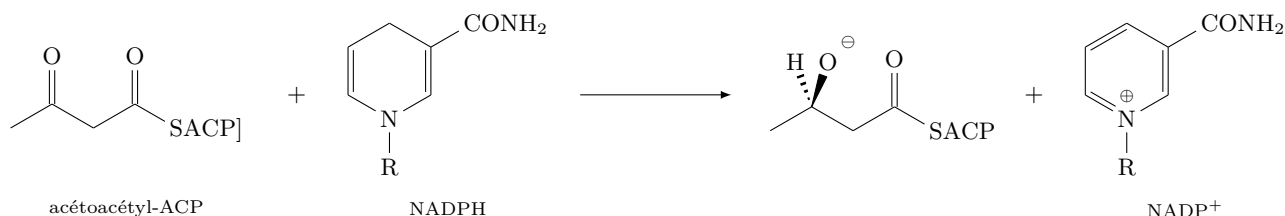


2. Indiquer les flèches courbes permettant d'expliquer le processus de cyclisation suivant. La première étape est une réaction sur un acide HA, et la dernière une réaction sur une base.



Exercice 2 : conversion d'un carbonyle en alcool

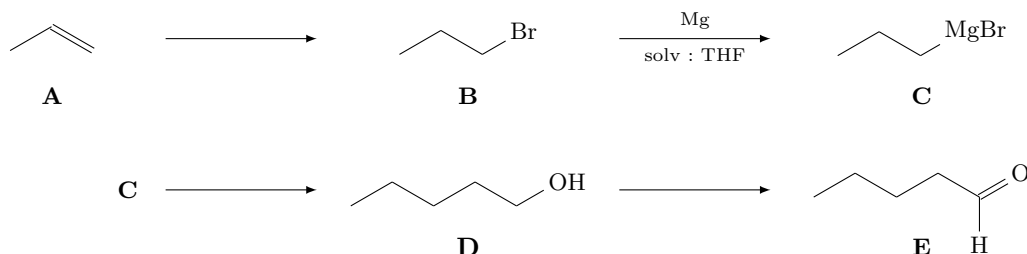
Dans le monde vivant, la conversion d'un carbonyle en alcool se fait par réaction avec le NADH (nicotinamide adénine dinucléotide) ou le NADPH (nicotinamide adénine dinucléotide phosphate). Ces deux molécules jouent alors le rôle de donneur d'hydrure. Par exemple, une étape de la biosynthèse des acides gras est la conversion de l'acétoacétyl-ACP, qui est un thioester, en 3-hydroxybutyryl-ACP.



1. À l'aide de flèches courbes, expliquer ce qui se passe.
2. Identifier les sites qui réagissent et préciser leur nature.
3. Comment justifier que la rupture d'une liaison C – H du NADPH soit relativement facile ?
4. La réaction présente-t-elle des sélectivités ? Si oui lesquelles ?
5. Le 3-hydroxybutyryl-ACP est obtenu suite à une réaction acido-basique. Représenter la molécule obtenue.
6. Quelle molécule pourrait-on employer au laboratoire pour réaliser la même synthèse ?

Exercice 3 : stratégie de synthèse d'un alcène

Le but de l'exercice est de proposer une voie de synthèse du 3-méthylnon-4-ène. La stratégie envisagée est de construire séparément les deux moitiés de la molécule, puis de les assembler. La synthèse de la première moitié se fait selon le schéma suivant à partir du propène.



1. Proposer un réactif et des conditions opératoire pour obtenir **B** à partir de **A**.
2. Comment obtenir **D** à partir de **C** ?
3. Proposer un réactif pour convertir **D** en aldéhyde **E**. De quel type de réaction s'agit-il ? Commenter le choix du réactif.
4. Montrer qu'on peut obtenir le produit désiré en faisant réagir **E** sur un bromoalcane qu'on précisera.

Liste de réactions utilisables

