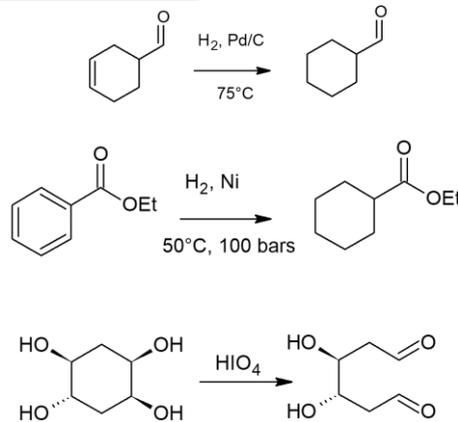


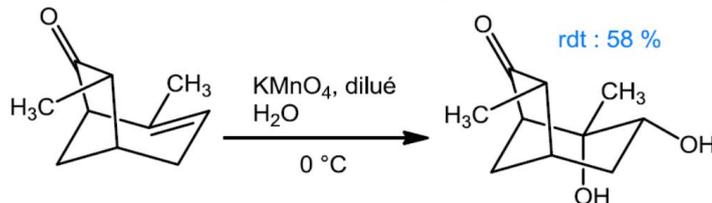
TD : du macroscopique au microscopique...

Exercice 1 : Déterminer la chimiosélectivité

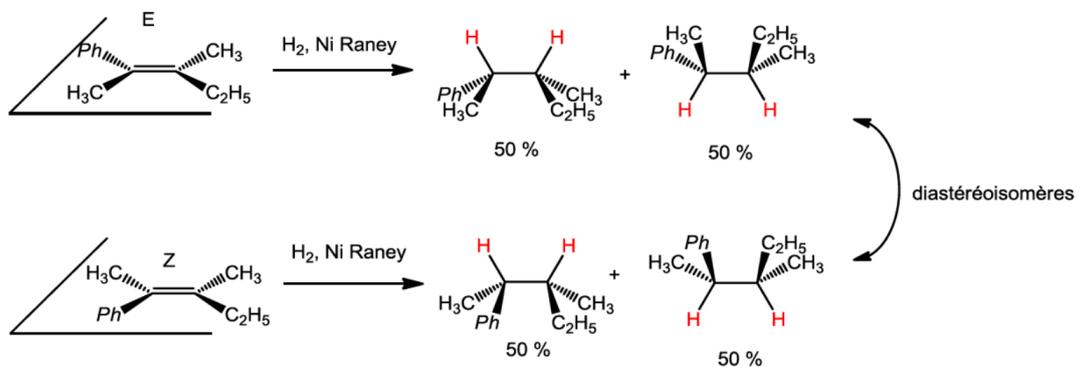


Exercice 2 :

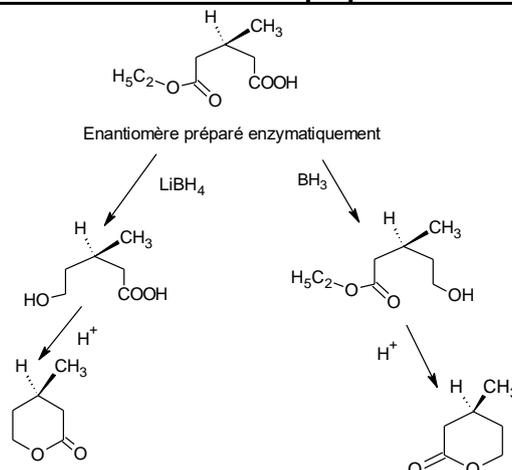
- 1) Qualifiez cette réaction et équilibrez sachant qu'il s'agit du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.



- 2) Qualifiez cette réaction.

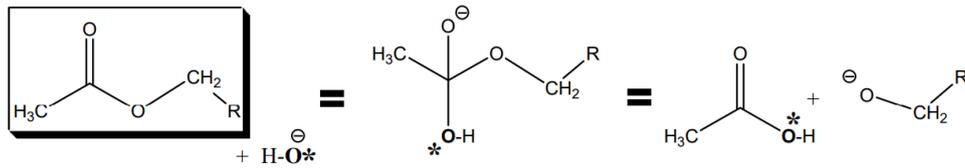


Exercice 3 : Déterminer la chimiosélectivité et expliquer l'intérêt en synthèse



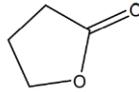
Exercice 4 :

1) Compléter les schémas de Lewis et dessiner les flèches de déplacements électroniques



2) Le mécanisme peut-il s'arrêter ainsi ?

3) Appliquer le mécanisme à cette molécule :



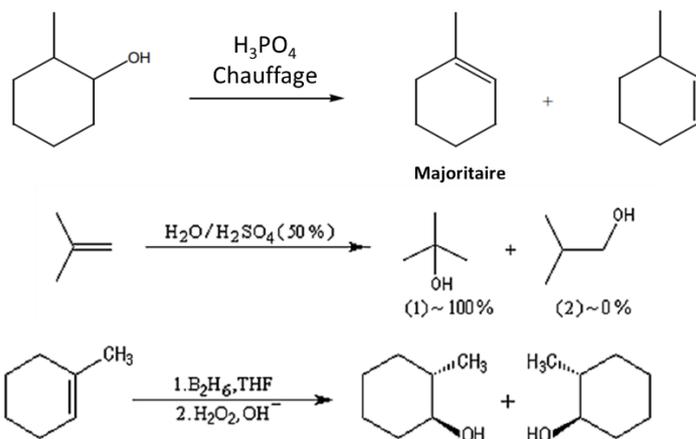
Exercice 5 :

Élaborer une séquence réactionnelle de synthèse d'une espèce à partir d'une banque de réactions :
À partir de la banque de réactions fournie, élaborer la séquence réactionnelle permettant d'obtenir le 2-méthylpropanoate d'éthyle (ester à l'arôme de fraise) à partir du 2-méthylpropanol et de l'éthanol.

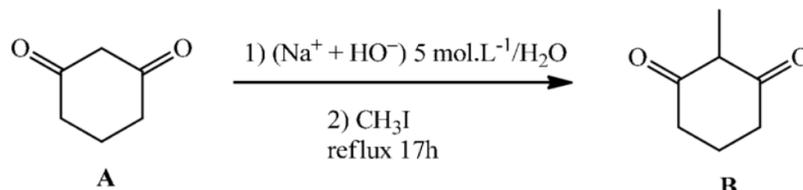


Exercice 6 :

Comment passer du propan-1-ol au propan-2-ol? Comment passer du propan-2-ol au propan-1-ol?



Exercice 7 :



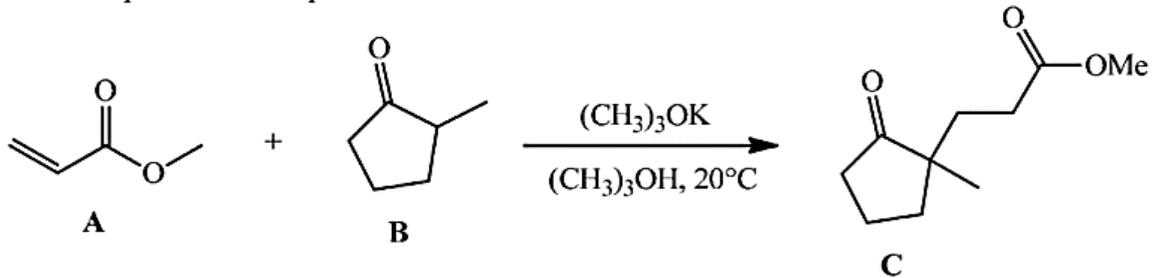
L'action de la base HO^- sur la cyclohexane-1,3-dione **A** (étape 1) conduit à un anion dans lequel la charge négative est portée par l'atome de carbone situé entre les deux groupes carbonyle.

1. Représenter cet anion, et justifier sa stabilité.

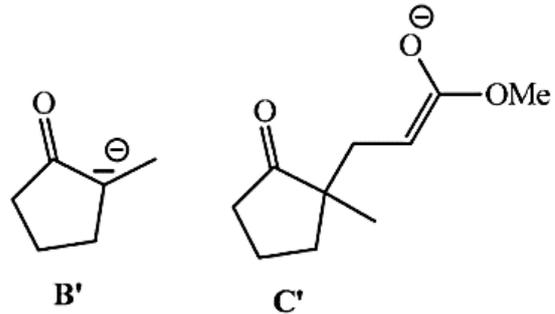
2. En analysant la réactivité des espèces présentes, écrire le mécanisme de l'étape 2 conduisant au composé **B**, sachant que cette étape met en jeu un unique acte élémentaire.

Exercice 8 :

Un mélange stœchiométrique de propénoate de méthyle **A** et de 2-méthylcyclopentanone **B** dans le 2-méthylpropan-2-ol est traité par le 2-méthylpropan-2-olate de potassium à température ambiante pour former le produit **C** avec 53 % de rendement.

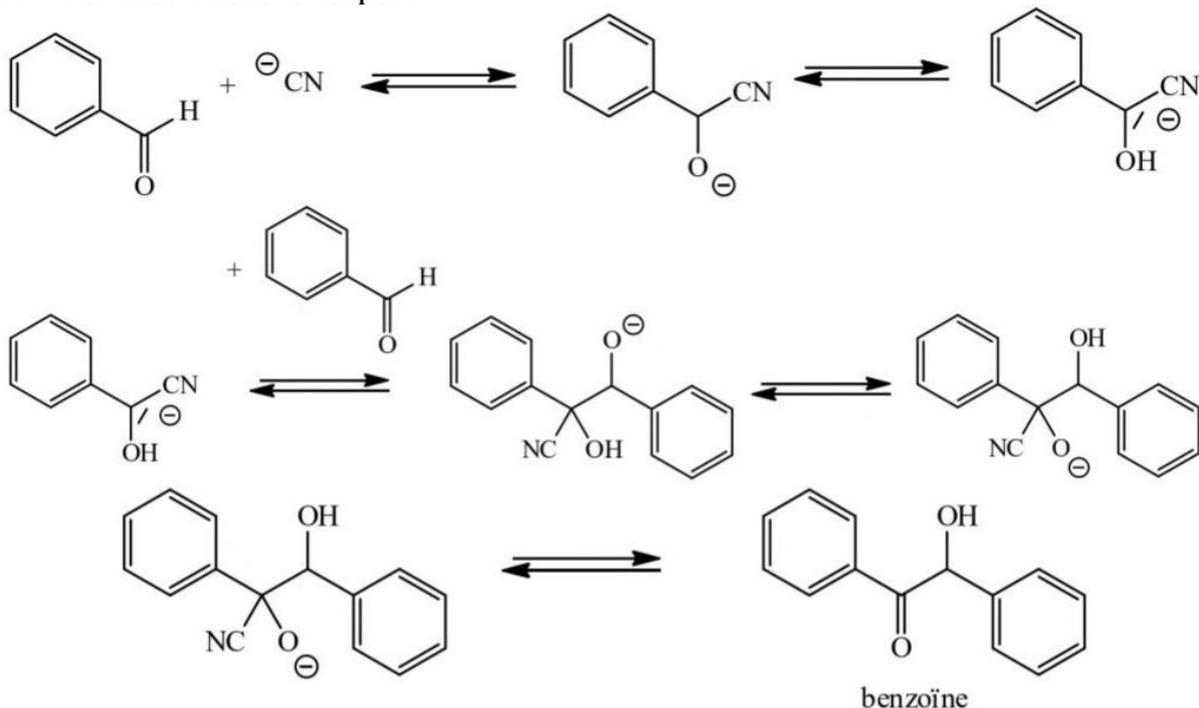


1. Écrire les principales formes mésomères du propénoate de méthyle **A**. En déduire les sites potentiellement électrophiles de ce composé.
2. Dans les conditions expérimentales choisies, le traitement de **B** par le 2-méthylpropan-2-olate de potassium conduit à l'anion **B'** ci-contre. Quelle est la réactivité de cet anion ? Quels sites sont associés à cette réactivité ?
3. D'après la structure de **C**, identifier les sites mis en jeu dans la transformation de **A** et **B'** en **C**.
4. Sachant que l'intermédiaire **C'** est obtenu en une étape à partir de **A** et **B'**, écrire le mécanisme correspondant. Quelle est la nature de cette transformation ?
5. Quelle est la nature de la transformation de **C'** → **C** ? Proposer un mécanisme, sachant qu'elle fait intervenir le 2-méthylpropan-2-ol.



Exercice 9 :

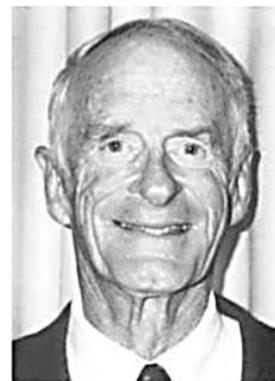
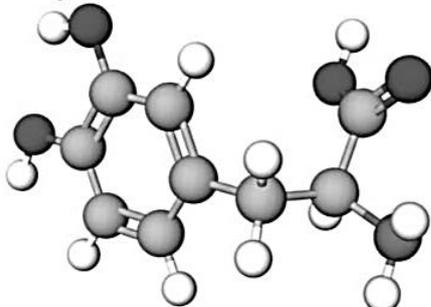
En établissant en 1903 le mécanisme de la réaction de condensation de la benzoïne à partir d'observations expérimentales rigoureuses, le chimiste écossais Arthur LAPWORTH a posé les bases d'une compréhension approfondie des réactions chimiques. Le mécanisme est donné ci-après.



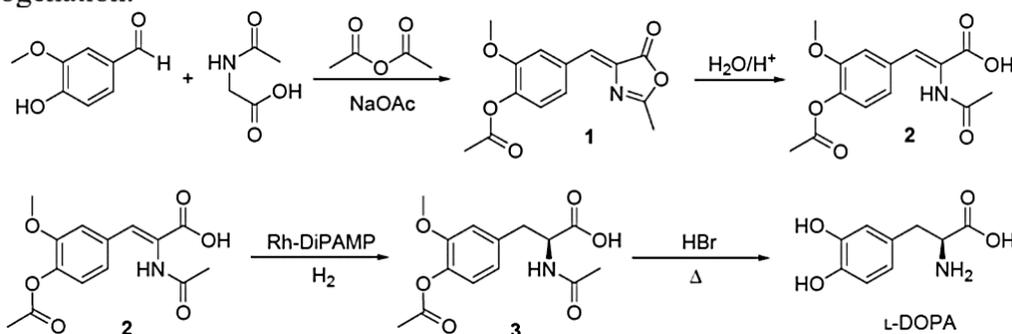
1. Recopier le mécanisme réactionnel et le compléter, en faisant apparaître les doublets non liants et les flèches courbes. On détaillera si nécessaire la formule des entités mis en jeu.
2. Donner la nature de la transformation mise en jeu dans chaque étape, et indiquer, le cas échéant, le caractère nucléophile ou électrophile des entités mises en jeu.

Exercice 10 :

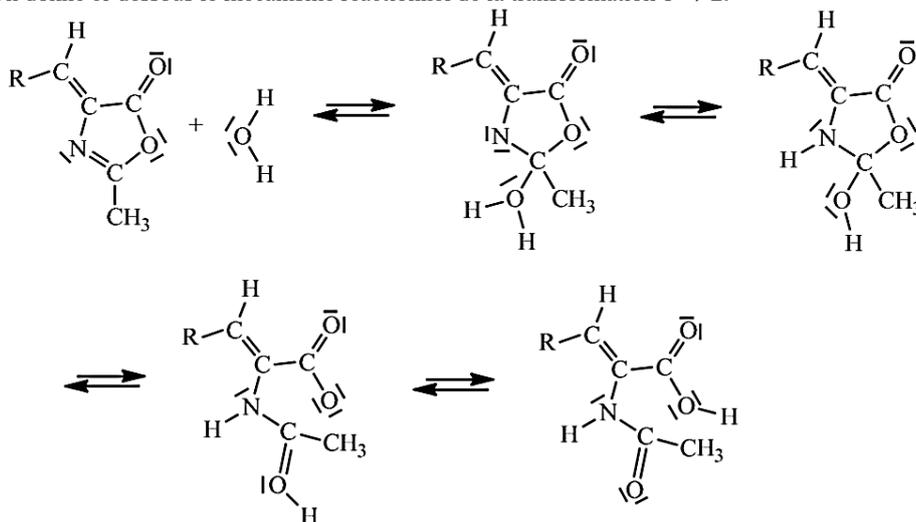
La L-DOPA est un médicament utilisé dans le traitement de la maladie de Parkinson. La synthèse industrielle de la L-DOPA selon le procédé Monsanto s'effectue à partir de la vanilline.



Le chimiste américain William Standish KNOWLES (ci-dessus) a contribué à cette synthèse en développant une méthode d'hydrogénation énantiosélective du composé **2** en composé **3**, étape-clé de la transformation. Il a obtenu, conjointement avec NOYORI Ryōji et Karl Barry SHARPLESS, le prix Nobel de chimie en 2001 pour ses travaux sur les catalyseurs asymétriques d'hydrogénation.



On donne ci-dessous le mécanisme réactionnel de la transformation **1** → **2**.



1. Recopier le mécanisme réactionnel et le compléter, en faisant apparaître les charges formelles manquantes et les flèches courbes décrivant les déplacements électroniques.
2. Donner la nature de la transformation mise en jeu dans chaque étape, et indiquer, le cas échéant, le caractère nucléophile ou électrophile des entités mises en jeu.