

TD χ 16 – Additions électrophiles

Relier cours et exercices

Capacités et compétences du cours ...

- ▶ Expliciter la réactivité des dérivés éthyléniques.
- ▶ Comparer la stabilité de deux carbocations.
- ▶ Prévoir ou justifier la régiosélectivité de l'addition électrophile sur un dérivé éthylénique.

... à appliquer dans ...

- ▶ Tous les exercices !
- ▶ Tous les exercices !
- ▶ Tous les exercices !

Savoir appliquer son cours

Exercice n° 1 : Détermination d'une formule développée 🕒 ★

L'addition d'un équivalent de HBr par mole d'un alcène fournit un monobromoalcane dans lequel le pourcentage massique du brome est égal à 58,32.

1. Quelle est la formule brute de l'alcène ?
2. Quelles sont les formules semi-développées possibles ?
3. L'hydratation de l'alcène fournit un alcool tertiaire. Quel alcène doit-on retenir ? Quel est son nom en nomenclature IUPAC ?

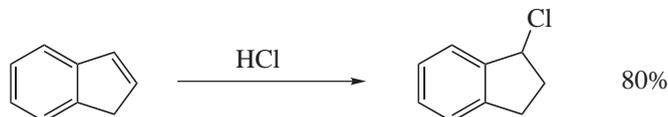
Données : masses molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: H : 1,008 ; Br : 79,9 ; C : 12,01.

Exercice n° 2 : Réactions sur les alcènes 🕒 ★

1. Quel(s) est (sont) le(s) produit(s) formé(s) par action du (*E*)-3-méthylpent-2-ène A sur :
 - (a) le chlorure d'hydrogène ?
 - (b) une solution aqueuse diluée d'acide sulfurique ?
2. À combien de composés conduit l'action de l'acide sulfurique à 10% sur le (*R*)-3-méthylpent-1-ène ? Que peut-on dire de leurs proportions relatives ? Proposer un mécanisme pour la formation de l'un d'entre d'eux.

Exercice n° 3 : Régiosélectivité 🕒 ★

Dans la réaction suivante, le cycle benzénique n'est pas affecté. Expliquer :



S'entraîner

Exercice n° 4 : Le MéthylTertioButylEther (MTBE) 🕒 ★

Le MTBE est un additif intéressant des carburants. Sa synthèse industrielle se fait par action du méthanol sur le 2-méthylprop-1-ène en milieu acide. Proposer un mécanisme pour cette réaction. Justifier la régiosélectivité observée.

Exercice n° 5 : Isomérisation des alcènes 🕒 ★★

1. Représenter le but-2-ène sous ses deux configurations et nommer chacune d'entre elle.
2. On étudie l'isomérisation du (*Z*)-but-2-ène en (*E*)-but-2-ène catalysée par l'acide sulfurique. Les deux étapes de ce mécanisme sont réversibles.
 - (a) Écrire les deux étapes du mécanisme.
 - (b) Si la catalyse est faite par un acide deutéré D_2SO_4 , quels sont les produits finaux ?
 - (c) Lors de cette réaction, il se forme en faible quantité (6%) un autre isomère. Identifier cet isomère et expliquer sa formation.
3. L'étude de l'isomérisation de l'acide maléique (acide (*Z*)-but-2-ènedioïque) en acide fumarique (acide (*E*)-but-2-ènedioïque) catalysée par un acide deutéré montre qu'il n'y a pas remplacement d'aucun des hydrogènes de la double liaison. Indiquer quel est le site probable de fixation de D^+ sur l'acide maléique et proposer un mécanisme pour cette réaction.
4. Quel est le produit d'addition de l'eau, catalysée par un acide, sur le 1-méthoxy-2-méthylpro-1-ène (le groupe méthoxy est le groupe $\text{H}_3\text{CO}-$) ? Justifier votre réponse. Donner le mécanisme de la réaction.

Exercice n° 6 : Action de l'acide sulfurique 🕒 ★★

On fait agir une solution aqueuse moyennement concentrée d'acide sulfurique sur le (4*S*)-2,4-diméthylcyclohex-1-ène A. On obtient un mélange de 5 composés : A lui-même, B, C, D et E.

A, B et C sont 3 isomères (C est obtenu en faible quantité), D et E sont stéréoisomères.
Représenter A, B, C, et la paire (D, E).

Exercice n° 7 : Analyse d'un protocole expérimental 🕒 ★★

Dans un bicol, on place 34,0 g de 2-méthylbuta-1,3-diène (ou isoprène). L'ensemble est refroidi puis on fait passer pendant 6 heures du bromure d'hydrogène gazeux. Le produit est ensuite distillé et on obtient finalement 58,0 g de 1-bromo-3-méthylbut-2-ène. Toutes ces opérations sont faites sous une hotte bien ventilée à cause du pouvoir lacrymogène élevé du produit obtenu.

1. Expliquer la formation du produit obtenu.
2. Calculer le rendement de la préparation.

Données : masses molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: H : 1,0 ; Br : 79,9 ; C : 12,0.

Exercice n° 8 : Addition de chlorure d'hydrogène avec réarrangement de carbocation 🕒 ★★★

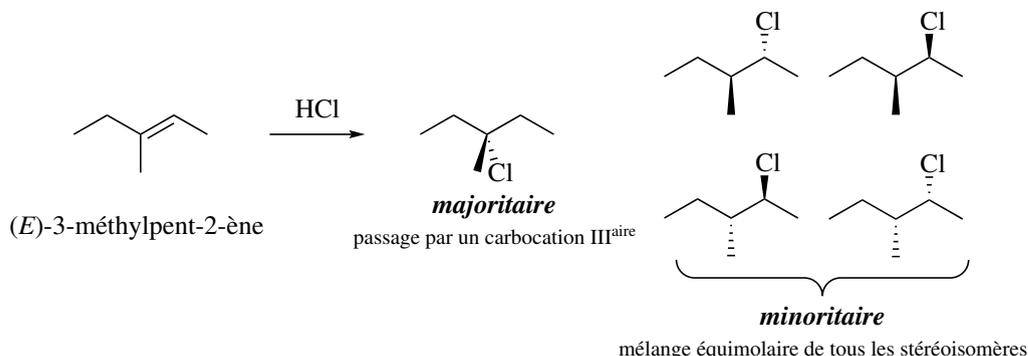
Expliquer pourquoi l'addition de HCl sur le 3,3-diméthylbut-1-ène conduit à un mélange de 2-chloro-3,3-diméthylbutane et de 2-chloro-2,3-diméthylbutane.

Corrections

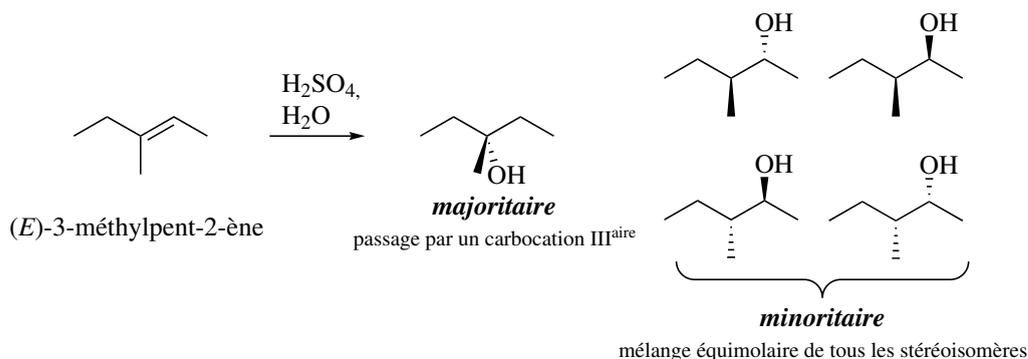


Correction de l'exercice n° 2 « Réactions sur les alcènes » :

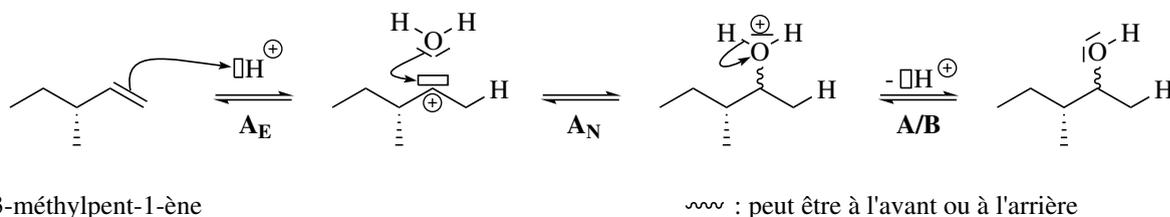
1. (a) Les produits formés par action du (*E*)-3-méthylpent-2-ène **A** sur le chlorure d'hydrogène sont :



(b) Les produits formés par action du (*E*)-3-méthylpent-2-ène **A** sur l'acide sulfurique aqueux sont :

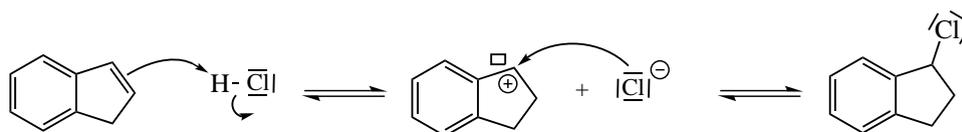


2. Le mécanisme de formation est le suivant :

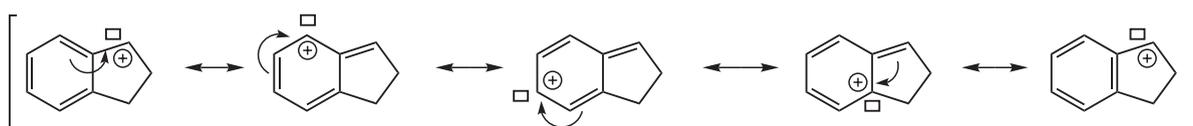


Correction de l'exercice n° 3 « Régiosélectivité » :

Il s'agit d'une addition électrophile de chlorure d'hydrogène :

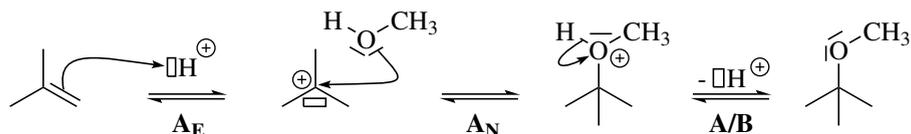


Le produit majoritaire, d'après la règle de Markovnikov, est issu du carbocation le plus stable. Il est en effet stabilisé par mésomérie :



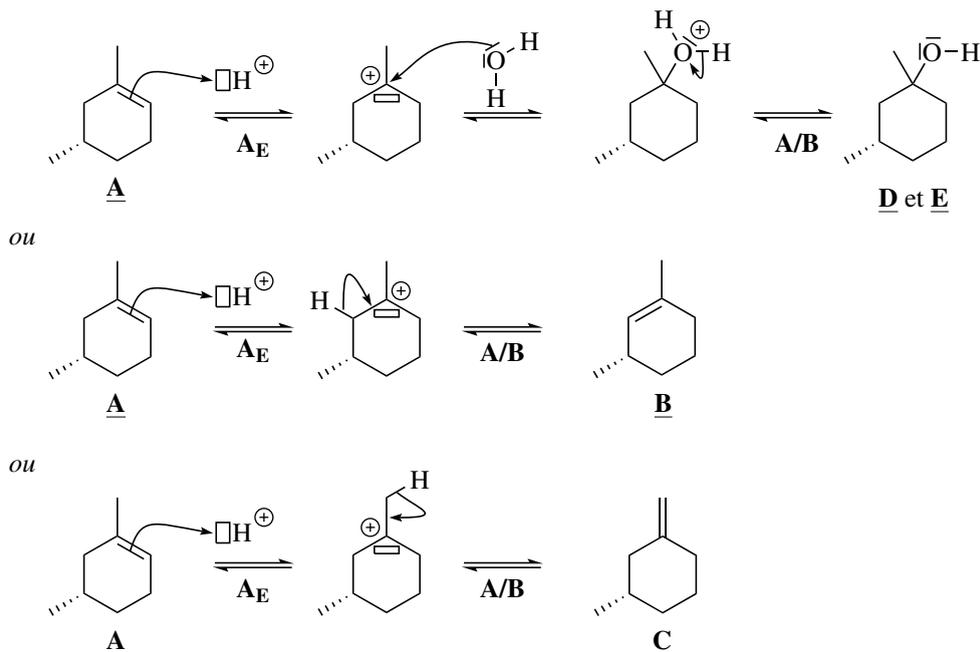
Correction de l'exercice n° 4 « Le MéthylTertiButylÉther » :

On peut proposer le mécanisme en milieu acide suivant :



😊 | Correction de l'exercice n° 6 « Action de l'acide sulfurique » :

En solution aqueuse, l'acide sulfurique se dissocie totalement et est donc équivalent à H^+ , il se déroule simultanément des réaction d' A_E et des réactions d'isomérisation :

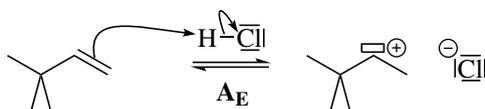


Remarque

Le produit **C** est l'isomère minoritaire car c'est l'alcène le moins substitué (la règle de Zaitsev stipule que plus un alcène est substitué et plus il est stable).

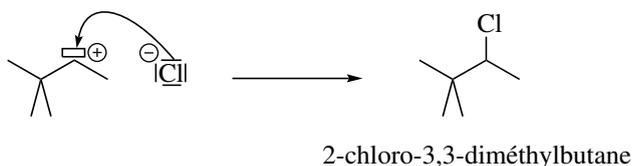
😊 | Correction de l'exercice n° 8 « Addition de chlorure d'hydrogène avec réarrangement de carbocation » :

L'addition de HCl sur le 3,3-diméthylbut-1-ène débute par la formation du carbocation le plus stable :



Il s'ensuit deux possibilités :

- Pour mener au 2-chloro-3,3-diméthylbutane :



- Pour mener au 2-chloro-2,3-diméthylbutane, il y a un réarrangement de carbocation permettant de former un carbocation tertiaire :

