

## - Additions électrophiles sur une double liaison C=C -

✂ **Exercice 1 : Nature des produits obtenus**

Écrire le(s) produit(s) obtenu(s) au cours de chacune des réactions suivantes. On indiquera clairement la stéréochimie du (des) produit(s) obtenu(s) et on précisera les quantités à priori observées pour chacun en utilisant la lettre M pour désigner une espèce « majoritaire » et la lettre m pour une espèce « minoritaire ».

- 1- HBr + hex-1-ène.
- 2- HCl + (Z) pent-2-ène.
- 3- HBr + 2-méthylbut-2-ène.
- 4- HI + (R) 1,3-diméthylcyclopent-1-ène

✂ **Exercice 2 : Rétrosynthèse**

On souhaite synthétiser le (2R,4S) 2-bromo-4-méthylhexane par hydrobromation d'un alcène.

- 1- Ecrire la formule topologique du produit qu'on souhaite obtenir en adoptant une représentation de Cram pour les atomes de carbone asymétriques.
- 2- Indiquer les formules topologiques des 3 alcènes susceptibles de conduire à la formation de ce produit.
- 3- Lequel de ces alcènes conduira à la formation du produit souhaité avec la plus grande proportion ? Préciser alors combien d'autres composés on obtiendra si on part effectivement de cet alcène en écrivant leur formule topologique.

✂ **Exercice 3 : Formule topologique d'un alcène**

On fait réagir l'acide chlorhydrique en solution aqueuse sur un alcène **A** non cyclique possédant une seule insaturation et on obtient ultra-majoritairement un produit **B** contenant 38,0 % de chlore (pourcentage massique).

**Données :** Masse molaire en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  : C : 12,0      H : 1,0      Cl : 35,5

- 1- Montrer que la masse molaire du produit **B** vaut  $93,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et que celle de l'alcène **A** vaut  $56,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- 2- Les alcanes non cycliques possédant n atomes de carbone ont une formule brute du type  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . A l'aide de quelques exemples, déterminer la formule brute des alcènes non cycliques ne possédant qu'une seule insaturation ; en déduire la formule brute de l'alcène **A**.
- 3- Donner la formule topologique des 4 alcènes susceptibles d'être l'alcène **A**.
- 4- Le spectre de RMN<sup>1</sup>H du produit **B** présente un unique singulet. En déduire sa représentation topologique puis celle de l'alcène **A**.
- 5- Justifier la formation ultra-majoritaire du composé **B** en écrivant le mécanisme réactionnel à l'aide du formalisme des flèches courbes. Quel produit **B'** ultra-minoritaire obtient-on ?

✂ **Exercice 4 : Nature des produits obtenus - bis**

Écrire le(s) produit(s) obtenu(s) au cours de chacune des réactions suivantes. On indiquera clairement la stéréochimie du (des) produit(s) obtenu(s) et on précisera les quantités à priori observées pour chacun en utilisant la lettre M pour désigner une espèce « majoritaire » et la lettre m pour une espèce « minoritaire ».

- 1- Hydratation en milieu acide de l'hex-1-ène
- 2- Hydratation en milieu acide du (E) (4S) 4-méthylhex-2-ène
- 3- Hydratation en milieu acide de l'hept-1,6-diène

✂ **Exercice 5 : Rétrosynthèse - bis**

Un alcène **A** subit une réaction d'hydratation pour conduire à un alcool **B** de formule brute  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ . Ce dernier subit ensuite une réaction d'oxydation ménagée, le transformant en une cétone **C** de formule brute  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  dont le spectre de RMN<sup>1</sup>H fait apparaître :

- un singulet intégrant pour 3 H
- un doublet intégrant pour 6 H
- un heptuplet intégrant pour 1 H

- 1- Ecrire la formule topologique de la cétone **C** puis de l'alcool **B**.
- 2- Indiquer la formule topologique des 2 alcènes **A** qui ont pu être utilisés pour réaliser cette séquence réactionnelle (préciser les réactifs à rajouter et les conditions opératoires).
- 3- Lequel de ces alcènes conduira à la formation du produit souhaité avec la plus grande proportion ? Préciser alors combien d'autres composés on obtiendra si on part effectivement de cet alcène en écrivant leur formule topologique.

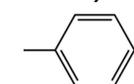
✂ **Exercice 6 : Produits majoritaires et minoritaires**

Pour cet exercice, commencer par lire la fiche « EFFETS ELECTRONIQUES » située à la fin du cours de Chimie 11.

On s'intéresse à la réaction d'hydratation de quelques alcènes dans une solution aqueuse d'acide sulfurique. A une température donnée, on compare entre elles les constantes de vitesse  $k_i$  des réactions d'addition permettant d'obtenir le composé majoritaire pour chaque alcène.

$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3$	$\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{Ph}$
$k_0$	$k_1 > k_0$	$k_2 > k_1$	$k_3 > k_2$

- Ph est les  
groupement  
« Phényl »



- a) Pour ces 4 composés, donner la formule topologique du produit majoritaire et du produit minoritaire éventuellement formé.
- b) Proposer une explication à l'évolution observée pour les constantes de vitesse  $k_0$  à  $k_2$ .
- c) Expliquer le cas particulier de la constante de vitesse  $k_3$  à l'aide de la notion d'effet électronique mésomère.

La réaction d'hydratation du méthoxyéthène  $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{O} - \text{CH}_3$  conduit majoritairement au 1-méthoxyéthan-1-ol et minoritairement au 2-méthoxyéthan-1-ol.

- 2- Justifier les résultats observés en raisonnant sur le type d'effet (inductif et/ou mésomère) que possède le groupe méthoxy (groupe  $-\text{O} - \text{CH}_3$ ).

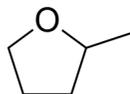
La réaction d'hydratation du 3,3,3-trifluoroprop-1-ène  $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CF}_3$  conduit majoritairement au 3,3,3-trifluoropropan-1-ol et minoritairement au 3,3,3-trifluoropropan-2-ol.

3- Justifier les résultats observés.

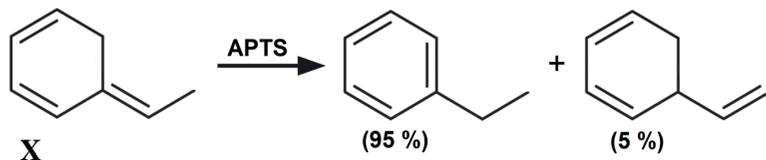
La réaction d'hydratation du 4-pentèn-1-ol conduit à la formation majoritaire du 2-méthyltétrahydrofurane dessiné ci-contre.

4- a) Proposer un mécanisme réactionnel justifiant la formation de ce produit.

b) Quel produit minoritaire cyclique obtient-on à priori ?



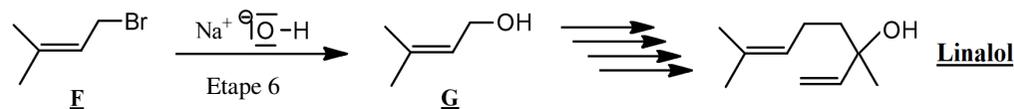
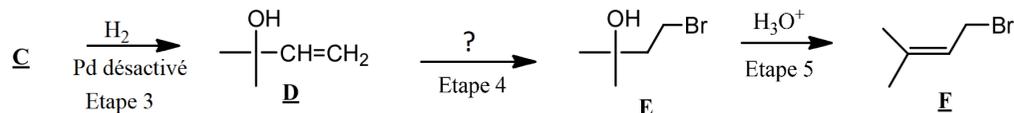
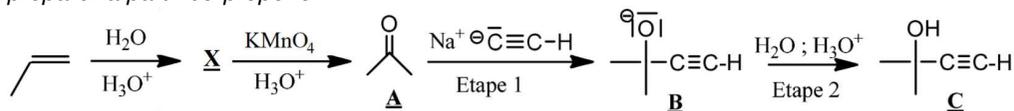
On place le composé **X** ci-dessous dans le tétrahydrofurane (solvant polaire aprotique) en présence d'APTS, l'acide paratoluènesulfonique, qui est un acide fort. On obtient les deux produits ci-dessous.



5- Justifier les proportions obtenues.

## ✂ Exercice 7 : Synthèse du linalol

Le linalol est un composé chimique utilisé en parfumerie en remplacement de l'huile essentielle de lavande ou de bergamote car son odeur est assez voisine de ces deux essences. On étudie ici les premières étapes d'une séquence réactionnelle permettant de le préparer à partir du propène.

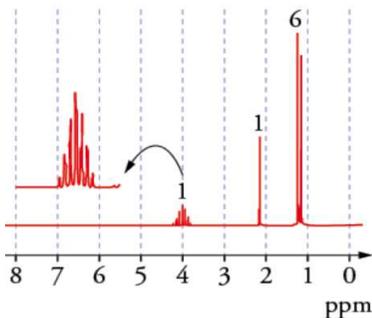


**Données :** - Masse volumique du linalol :  $\rho_0 = 858 \text{ g.L}^{-1}$   
- Masse molaire du linalol :  $M_0 = 154,25 \text{ g.mol}^{-1}$

1- a) Donner la formule topologique du composé **X** obtenu majoritairement.

b) Expliciter le mécanisme réactionnel de sa formation à l'aide du formalisme des flèches courbes.

c) Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  du composé **X** est reproduit ci-contre. Justifier son allure.



2- a) A l'aide de la fiche « **Les différentes catégories de réaction en chimie organique** » au verso, indiquer quel type de réaction est mise en jeu lors de la transformation **X**  $\rightarrow$  **A** ?

b) Ecrire une équation chimique équilibrée rendant compte de la transformation mise en jeu (on utilisera les formules brutes pour les composés **A** et **X**).

3- a) Quel type de réaction est mise en jeu lors de l'Etape (1) ?

b) Quel rôle joue le réactif  $\text{HCC}^-$  ? et le substrat **A** ?

c) Proposer un mécanisme réactionnel utilisant le formalisme des flèches courbes expliquant la formation du composé **B**.

4- a) Quel type de réaction est mise en jeu lors de l'Etape (2) ?

b) Quel rôle joue le substrat **B** et avec quel réactif réagit-il ?

c) Proposer un mécanisme réactionnel utilisant le formalisme des flèches courbes expliquant la formation du composé **C**.

5- Quel type de réaction est mise en jeu lors de l'Etape (3) ?

6- a) Proposer un réactif et des conditions opératoires pour l'Etape (4).

b) Quel rôle joue le substrat **D** ? Et le réactif rajouté ?

c) Ecrire le mécanisme réactionnel utilisant le formalisme des flèches courbes expliquant la formation du composé **E**.

d) Deux autres composés **E'** et **E''**, isomères de constitution de **E**, sont aussi obtenus : lesquels ? Si on ne tient pas compte de la présence du groupe hydroxyle sur le composé **D**, seraient-ils à priori obtenus en plus grande ou en plus petite quantité que **E** ?

e) La présence du groupe hydroxyle sur le composé **D** favorise-t-elle ou défavorise-t-elle la formation de **E'** et de **E''** ?

7- a) Quel type de réaction est mise en jeu lors de l'Etape (5) ?

b) Un sous-produit est obtenu lors de cette réaction : donner sa formule brute.

8- a) Quel type de réaction est mise en jeu lors de l'Etape (6) ?

b) Quel rôle joue le substrat **F** ? Et l'ion hydroxyde ?

9- Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  du linalol est reproduit page suivante. Attribuer chaque signal à un groupe de protons équivalents de la molécule.

10- Le spectre infrarouge du linalol est reproduit page suivante. Repérer les bandes caractéristiques de ce spectre.

11- On rencontre dans la littérature scientifique l'existence du (S)-(+)-linalol et du (R)-(-)-linalol. L'un d'eux a un pouvoir rotatoire spécifique  $[\alpha_D] = 46 \text{ }^\circ.\text{mL.g}^{-1}.\text{dm}^{-1}$ .

a) Dessiner ces deux molécules en représentation de Cram. Quel lien les unit ?

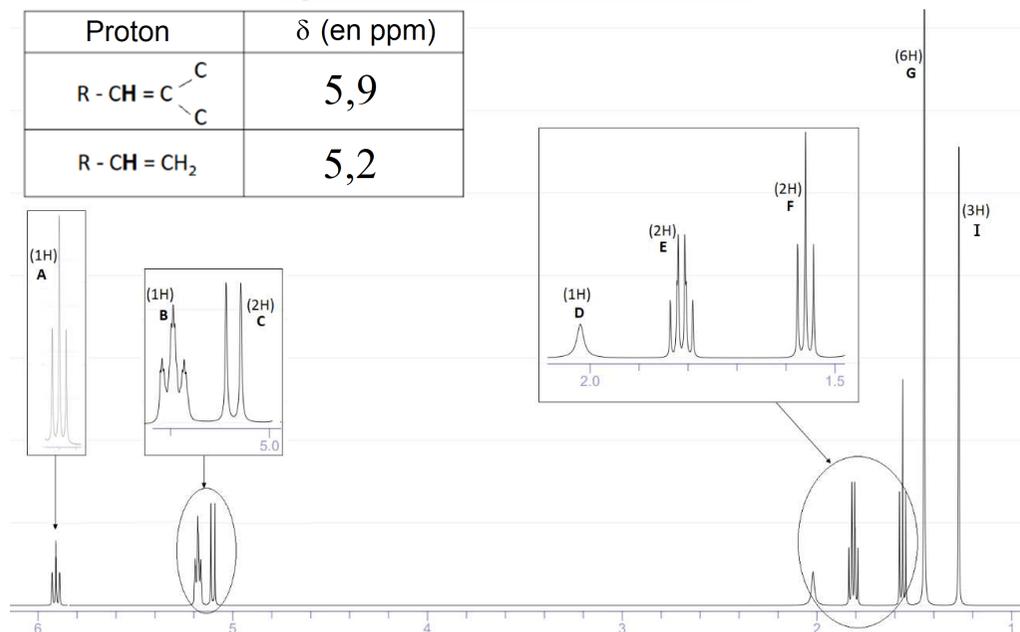
b) Pourquoi le pouvoir rotatoire spécifique de ces molécules est-il non nul ?

c) A laquelle de ces molécules correspond  $[\alpha_1]$  ? Que vaut le pouvoir rotatoire spécifique  $[\alpha_2]$  de l'autre molécule ?

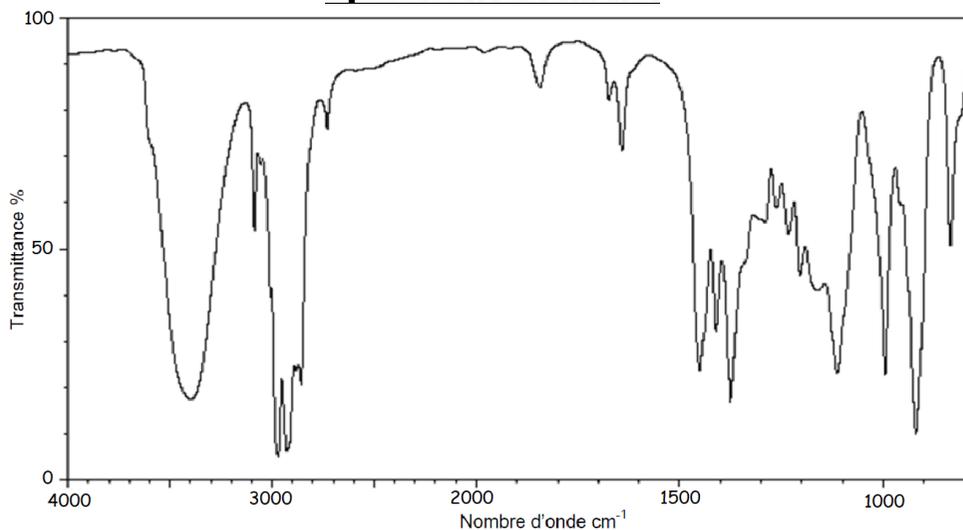
12- Dans une fiole jaugée de volume  $V = 50,0 \text{ mL}$ , on introduit  $V_0 = 10,0 \text{ mL}$  d'une solution commerciale de linalol. On complète jusqu'au trait de jauge avec de l'éthanol et on remplit un tube polarimétrique de longueur  $L = 200 \text{ mm}$  qu'on introduit dans un polarimètre de Laurent. On mesure alors un pouvoir rotatoire  $\alpha = -14,20^\circ$ .

- Montrer que la concentration massique  $C_m$  en linalol dans la solution préparée vaut  $172 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Pourquoi peut-on affirmer que l'isomère (R) du linalol est majoritaire dans la solution ?
- Déterminer sa proportion  $x_R$  en fonction de  $\alpha$ ,  $[\alpha_1]$ ,  $L$  et  $C_m$ . Faire le calcul.

### Spectre de RMN $^1\text{H}$ du linalol



### Spectre IR du linalol



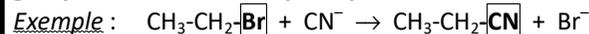
## Fiche « Les différentes catégories de réaction en chimie organique »



En synthèse organique, les séquences réactionnelles mettent en jeu différentes catégories de réactions : les réactions d'addition, les réactions d'élimination, les réactions de substitution, ainsi que les réactions acido-basiques et les réactions d'oxydo-réduction.

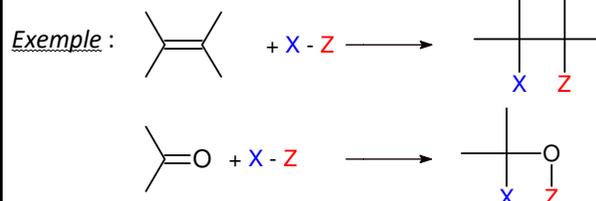
### ➤ Réaction de SUBSTITUTION

Une molécule organique subit une réaction de substitution si *l'un de ses atomes ou groupe d'atomes est remplacé par un autre atome ou groupe d'atomes*.



### ➤ Réaction d'ADDITION

Une molécule organique subit une réaction d'addition si elle *gagne des atomes sans en perdre*, ce qui se caractérise toujours par la **disparition d'une insaturation**.



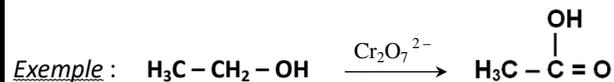
### ➤ Réaction d'ELIMINATION

Une molécule organique subit une réaction d'élimination si elle *perd des atomes sans en gagner*, ce qui se caractérise toujours par l'**apparition d'une insaturation** et par l'**élimination d'une « petite molécule »**.



### ➤ Réaction d'OXYDO-REDUCTION

Une molécule organique subit une réaction d'oxydo-réduction si *un de ses atomes (généralement un atome de carbone fonctionnel) subit un changement de son nombre d'oxydation* en échangeant des électrons avec une autre molécule.



Le n.o. du carbone fonctionnel passe de -I à +III : l'éthanol a subi une oxydation

### ➤ Réaction ACIDO-BASIQUE

Une molécule organique subit une réaction acido-basique si *elle échange des protons  $\text{H}^+$*  avec une autre molécule.

