

- 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 (3 produits à identifier) ;
- 2- HCl + (Z) pent-2-ène (3 produits à identifier) ;
- 3- HBr + 2-méthylbut-2-ène (3 produits à identifier) ;
- 4- HI + (R) 1,3-diméthylcyclopent-1-ène (5 produits à identifier).

✂ **Exercice 2 : Rétrosynthèse**

Au laboratoire, on veut 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 double liaison C=C. On obtient ultra-majoritairement un produit **B** de formule brute C_4H_9Cl dont le spectre de RMN 1H présente un unique singulet.

- 1- Quelle unique formule semi-développée correspond au produit **B** ?
- 2- En déduire la formule semi-développée de l'alcène **A**.
- 3- Justifier la formation ultra-majoritaire du composé **B** en écrivant le mécanisme réactionnel à l'aide du formalisme des flèches courbes.
- 4- 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 (3 produits à identifier) ;

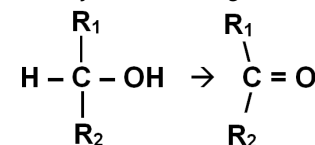
- 2- Hydratation en milieu acide du (E) (4S) 4-méthylhex-2-ène (4 produits à identifier) ;
- 3- Hydratation en milieu acide de l'hept-1,6-diène (6 produits à identifier).

✂ **Exercice 5 : Rétrosynthèse - bis**

Un alcène **A** subit une réaction d'hydratation pour conduire à un alcool **B** de formule brute $C_5H_{12}O$. Ce dernier subit ensuite une réaction d'oxydation ménagée, le transformant en une cétone **C** de formule brute $C_5H_{10}O$ dont le spectre de RMN 1H fait apparaître :

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

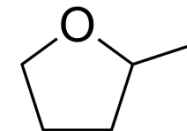
Schéma réactionnel d'une oxydation ménagée d'alcool :



- 1- Ecrire la formule topologique ou semi-développée 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**

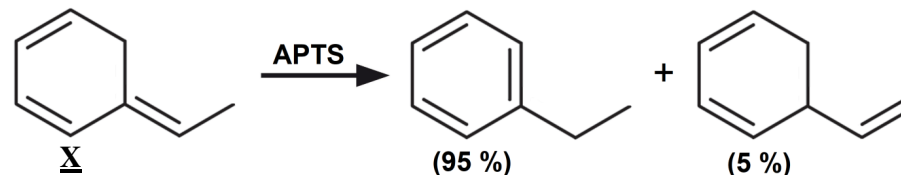
Quand on met en présence le pent-4-èn-1-ol en milieu acide sulfurique dilué sans chauffage, on observe la formation majoritaire du 2-méthyltétrahydrofurane dessiné ci-contre.



1- a) En vous inspirant du mécanisme d'hydratation d'un alcène, proposer un mécanisme réactionnel justifiant la formation de ce produit.

b) Quel produit minoritaire cyclique obtient-on à priori ? Justifier en écrivant le mécanisme réactionnel de sa formation.

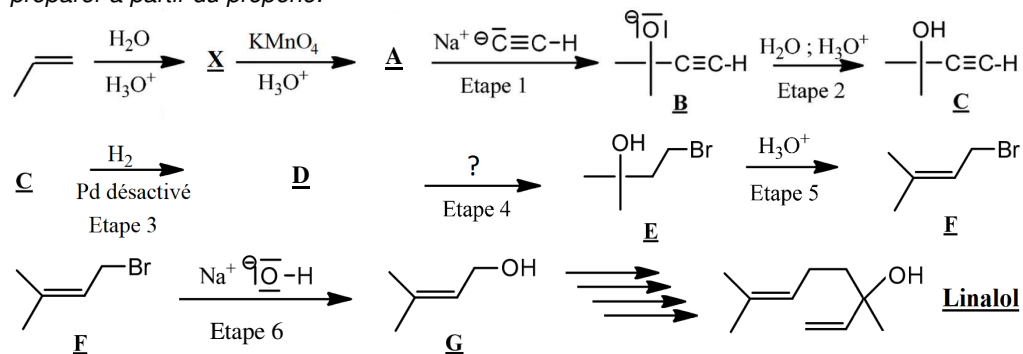
On place le composé **X** ci-dessous dans le tétrahydrofurane (solvant polaire aprotique) en présence d'APTS, l'acide paratoluènesulfonique, qui est un acide fort. On obtient les deux produits ci-dessous.



2- Justifier les proportions obtenues en écrivant le mécanisme réactionnel de formation des deux produits (il s'agit d'un mécanisme réactionnel en 2 étapes).

✂ 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.



Banque de réactions :

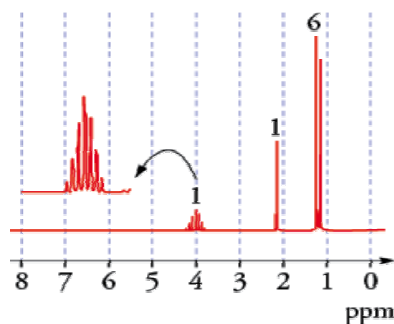
En milieu acide, l'ion permanganate MnO_4^- transforme les alcools primaires en acides carboxyliques et les alcools secondaires en cétones ;

En présence de palladium désactivé : $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}' \rightarrow \text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$.

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 ^1H du composé **X** est reproduit ci-contre. Justifier son allure.



2- a) Donner la formule topologique du composé **A**.

b) A l'aide de l'encadré « Les différentes catégories de réaction en chimie organique » du cours, indiquer quel type de réaction est mis en jeu lors de l'Etape **X** \rightarrow **A**.

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

b) Proposer un mécanisme réactionnel utilisant le formalisme des flèches courbes pour cette Etape. En déduire le rôle joué par le réactif HCC^- et par le substrat **A**.

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

b) Proposer un mécanisme réactionnel utilisant le formalisme des flèches courbes pour cette étape. En déduire le rôle joué par le substrat **B**.

5- Quel type de réaction est mis en jeu lors de l'Etape (3) ? Ecrire la structure de **D**.

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

b) Proposer un mécanisme réactionnel utilisant le formalisme des flèches courbes pour cette étape. En déduire le rôle joué par le substrat **D**.

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

d) La présence du groupe hydroxyle sur le composé **D** favorise-t-elle ou défavorise-t-elle la formation de **E'** et de **E''** (voir l'encadré « Pour en savoir plus : Effets électroniques des substituants à proximité de la lacune » du cours) ? Par quel effet : mésomère ou inductif ?

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

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

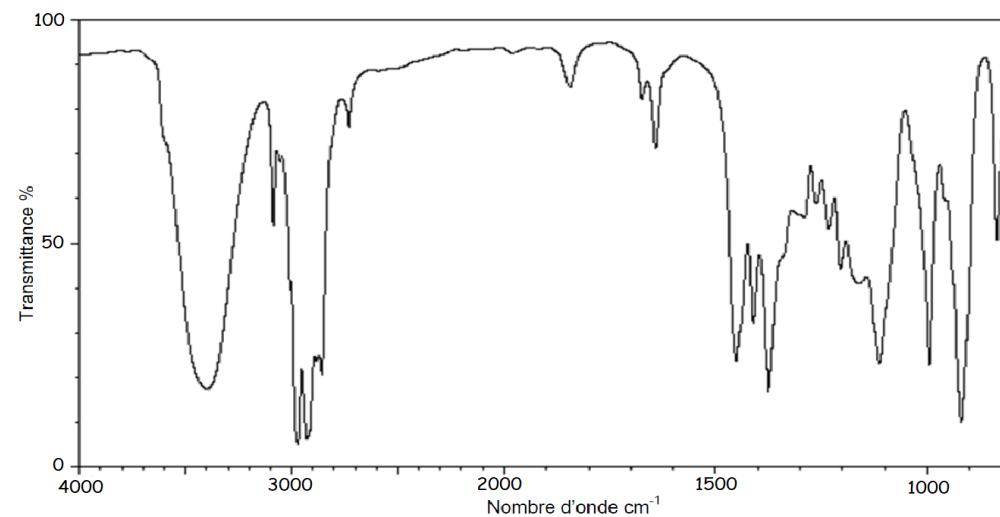
8- Quel type de réaction est mis en jeu lors de l'Etape (6) ?

9- Le spectre de RMN ^1H du linalol présente les signaux suivants : $\delta(\text{ppm})$: 5,9 (1H, t) ; 5,2 (1H, t) ; 5,1 (2H, d) ; 2,0 (1H, s) ; 1,8 (2H, q) ; 1,55 (2H, t) ; 1,45 (6H, s) ; 1,25 (3H, s)

Attribuer chaque signal de ce spectre à un groupe de protons équivalents du linalol.

Proton	δ (en ppm)
R-CH=C	5,9
R-CH=CH ₂	5,2

10- Le spectre infrarouge du linalol est reproduit ci-dessous. A l'aide des tables de données infrarouge du Cours de Chimie 03, 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 $[\alpha_D] = 46^\circ \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$.

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 $\alpha = -14,20^\circ$.

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

a) Calculer la concentration en masse C_m en linalol dans la solution préparée.

b) Pourquoi peut-on affirmer que l'isomère (R) du linalol est majoritaire dans la solution ?

c) Déterminer sa proportion x_R en fonction de α , $[\alpha_1]$, L et C_m . Faire le calcul.