

TB	Chapitre C6.4	Additions nucléophiles
Exercices		

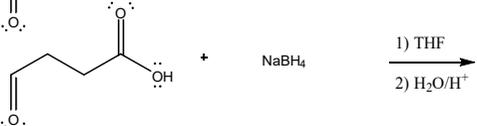
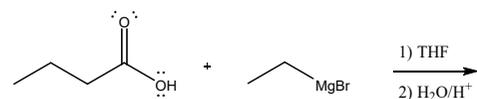
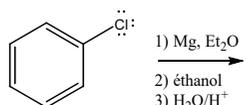
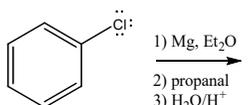
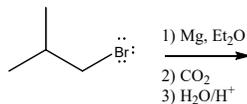
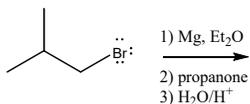
Exercice 1 : Électrophile et nucléophile

Préciser si les réactifs proposés sont nucléophiles ou électrophiles. Justifier.

MgCl₂, ion chlorure, NH₃, éthanal, SO₃, iodure de méthylmagnésium, 2-méthylpropène, PhCH₂⁺

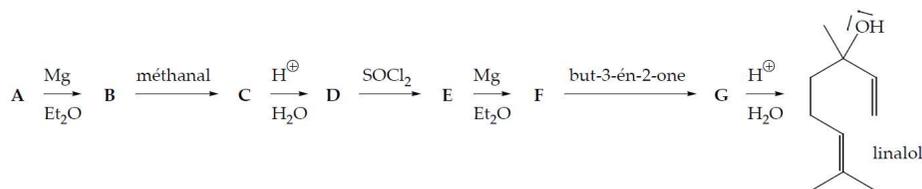
Exercice 2 : Synthèses

Donner le produit obtenu et proposer un mécanisme pour sa formation :



Exercice 3 : Synthèse du linalol

Le linalol est un composé utilisé en parfumerie en remplacement de l'huile essentielle de lavande, en raison de son odeur voisine. Le schéma ci-dessous présente une voie de synthèse possible du linalol.



- Donner la représentation topologique du composé **A** de départ, qui est le 1-bromo-3-méthylbut-2-ène.
- Donner la structure des composés **B**, **C** et **D**. Préciser le mécanisme de formation de **C**.
- En analysant la fin de la synthèse, proposer une structure pour les composés **E**, **F** et **G**.
- Donner le schéma du montage utilisé à l'étape **A** → **B** en précisant le rôle de chaque élément et les précautions à prendre.

Exercice 4 : Rétrosynthèse

On souhaite synthétiser de l'acide 2-méthylbutanoïque à partir d'une molécule organique possédant 4 atomes de carbone.

- Identifier une méthode dans le cours permettant d'ajouter un carbone à la chaîne carbonée.
- Rompre la chaîne carbonée de l'acide 2-méthylbutanoïque et identifier la nature électrophile ou nucléophile des fragments.
- En déduire des réactifs qui correspondent aux fragments.
- Conclure sur une synthèse possible de l'acide 2-méthylbutanoïque.

Applications : Proposer une voie de synthèse des molécules suivantes à partir de molécules organiques contenant au maximum 3 atomes de carbone :

- le pentan-3-ol.
- le 2-méthylbutan-2-ol
- le pent-3-yn-2-ol

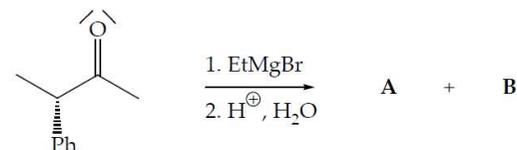
Exercice 5 : Cyclisation

On verse sur du magnésium en copeaux une solution de 5-bromopentanal dans l'éther anhydre. Après réaction, suivie d'une hydrolyse acide, on isole essentiellement deux produits : un composé cyclique **A** de formule brute C₅H₁₀O et un composé acyclique **B** de formule brute C₁₀H₂₀O₂.

- Donner les formules topologiques de **A** et de **B**.
- Proposer un mécanisme pour expliquer la formation de **A**.
- Proposer un mécanisme pour expliquer la formation de **B**.
- Comment augmenter la proportion de **A** par rapport à celle de **B** ?

Exercice 6 : Cétone énantiopure

Dans la transformation schématisée ci-dessous, deux produits **A** et **B** sont obtenus.



- Ces deux produits sont-ils facilement séparables ?
- Qu'en serait-il si l'on avait utilisé le bromure de méthylmagnésium ?

Exercice 7 : Addition sur une cétone α-β insaturée

La but-3-én-2-one **A** est traitée par un équivalent de bromure de méthylmagnésium.

- Donner la structure du produit **B** attendu après hydrolyse, ainsi que le mécanisme de sa formation.
- Attribuer sans ambiguïté les signaux de RMN ¹H et IR obtenus pour le composé **B** :

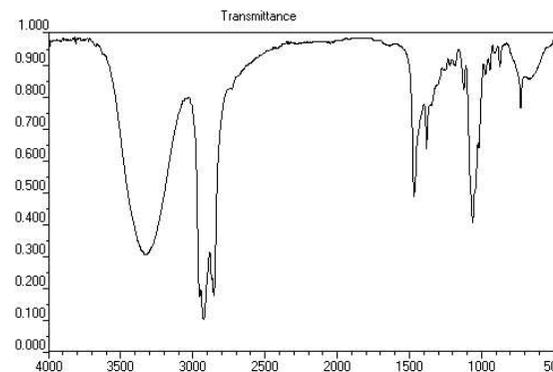
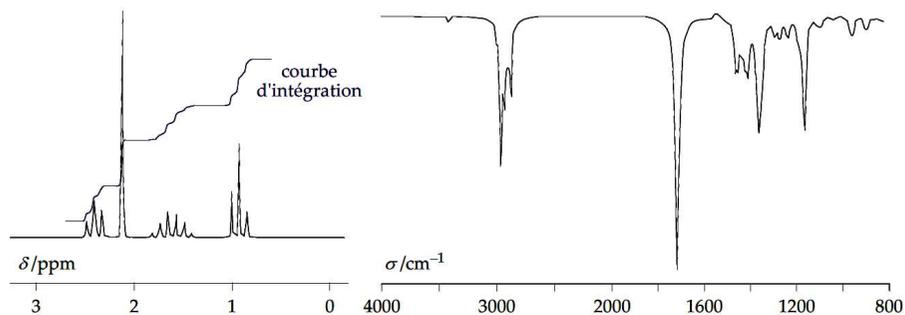
signaux RMN ¹H :

δ/ppm	intégration	multiplicité	J/Hz
6,0	1 H	doublet de doublets	17,4 et 10,7
5,2	1 H	doublet de doublets	17,4 et 1,2
5,0	1 H	doublet de doublets	10,7 et 1,2
2,2	1 H	singulet	
1,3	6 H	singulet	

signaux IR :

σ/cm ⁻¹	allure de la bande
3390	très large, intense
3089	fine, intense
2979	pics fins, intense
1645	fine, peu intense

3. Un isomère **C** du produit **B** est aussi obtenu. Identifier **C** à partir des données ci-dessous.



Exercice 8 : Dosage d'un organomagnésien

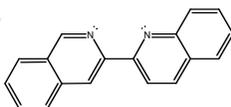
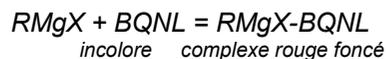
Dans le ballon tricol d'un montage de synthèse magnésienne, on introduit 4 g de magnésium solide, 5 cm³ de tétrahydrofurane (THF), 2 cm³ de 1-bromobutane et l'on pratique une agitation régulière du milieu. Dès le démarrage de la réaction, on verse goutte à goutte dans le ballon un mélange constitué de 70 cm³ de THF et de 15 cm³ de 1-bromobutane.

1. Écrire l'équation de réaction de cette synthèse. Justifier le choix du solvant.
2. Quelle pièce de verrerie utilise-t-on pour introduire le 1-bromobutane ? Pourquoi le verse-t-on au goutte à goutte ?

Une fois la synthèse magnésienne achevée, on introduit dans un erlenmeyer 10,0 cm³ de cette solution magnésienne et quelques cm³ de solution de BQNL dans le THF. Le titrant dans la burette est le butan-2-ol en solution dans un solvant organique inerte (toluène) à la concentration de 1,00 mol.L⁻¹. La disparition de la couleur rouge dans l'erlenmeyer intervient pour un volume de titrant versé égal à V_e = 9,5 cm³.

3. Pourquoi la BQNL est-elle capable de former un complexe avec l'organomagnésien ?
4. Écrire la formule semi-développée du butan-2-ol et l'équation-bilan de la réaction de l'organomagnésien libre sur ce composé. En déduire la concentration en organomagnésien dans la solution du ballon tricol.
5. Quel est le réactif limitant de la synthèse magnésienne ? Déterminer le rendement de la réaction.

Données : La bisquinoléine (notée BQNL, ci-conté) forme un complexe rouge foncé avec les molécules d'organomagnésien mixte suivant :



Données numériques: 1-bromobutane : masse volumique = 1,27 kg.L⁻¹ Masse molaires atomiques (en g/mol) : H : 1 ; C : 12 ; Br : 80 ; Mg : 24,3

Exercice 9 : Ouverture d'époxyde

On considère l'espèce **A** suivante (qui appartient à la famille des époxydes (étheroxyde cyclique dont le cycle contient 3 atomes en comptant l'oxygène) sur laquelle on fait réagir du bromure de méthylmagnésium. Après hydrolyse, on réalise le spectre IR puis RMN du milieu réactionnel :



On donne pour plus de précision les déplacements chimiques et l'intégration des signaux du spectre RMN : A: 1.52 ppm (1H) B: 1.49 ppm (2H)
C: 1.197 ppm (6H) D: 0.924 ppm (3H)

1. Identifier les sites réactionnels dans **A** et indiquer leur nature (nucléophile, électrophile, acide, ...)
2. Comment **A** peut-il alors réagir avec le bromure de méthylmagnésium.
3. A l'aide des données spectroscopiques, identifier le produit formé.
4. On dit que cette réaction est régiosélective, proposer une définition pour ce terme.
5. Proposer un schéma réactionnel conduisant produit identifié