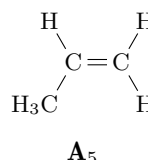
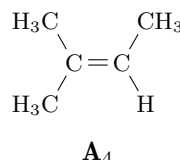
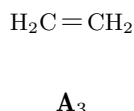
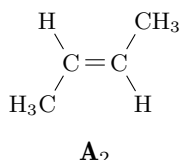
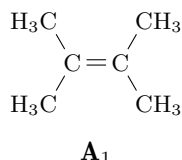


Exercices

Application directe du cours

Exercice 1 : effet de la substitution sur la réactivité de la double liaison

Comparer qualitativement, en étudiant les effets électroniques des groupes alkyle, la réactivité des alcènes suivants vis-à-vis des électrophiles. Effectuer un classement des alcènes, du plus réactif au moins réactif.

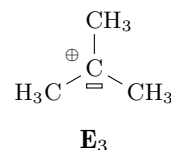
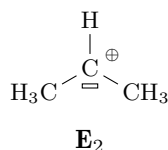
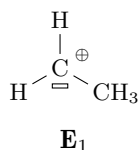


Électronégativités selon Pauling :

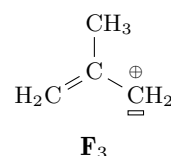
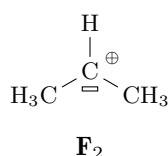
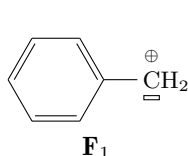
- carbone tétraédrique (géométrie AX₄ en théorie VSEPR) : 2,5
- carbone trigonal (géométrie AX₃ en théorie VSEPR) : 2,8

Exercice 2 : stabilité des carbocations

1. Comparer qualitativement la stabilité des carbocations ci-dessous.



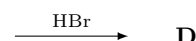
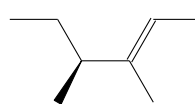
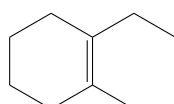
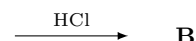
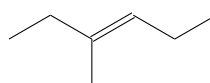
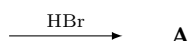
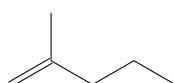
2. Comparer la stabilité des trois carbocations représentés ci-dessus.



Dans l'analyse de la réactivité d'une molécule, l'influence des effets mésomères est (toujours) prépondérante sur celle des effets inductifs.

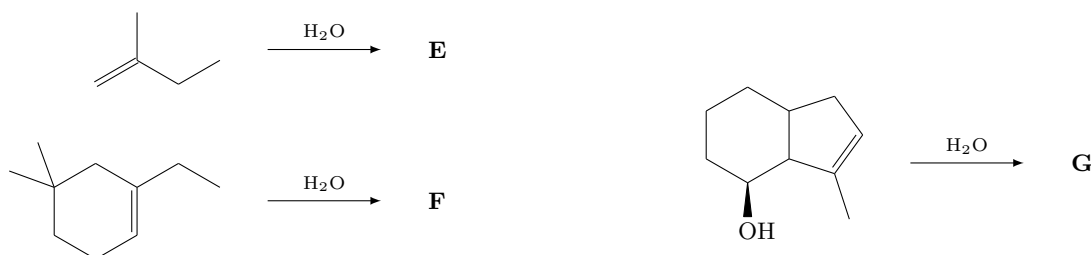
Exercice 3 : addition d'halogénures d'hydrogène

Les réactions suivantes sont menées en milieu polaire. Donner la structure, le nom et la stéréochimie des produits majoritaires attendus, et préciser l'activité optique du mélange final.



Exercice 4 : hydratation

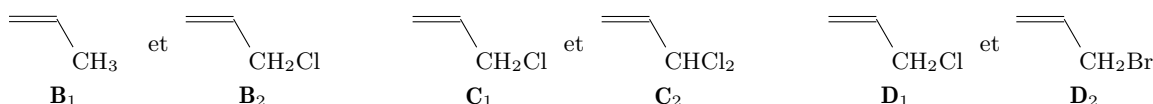
On traite les alcènes suivants avec de l'eau, en présence d'acide sulfurique dilué. Donner la structure, le nom et la stéréochimie des produits majoritaires attendus, et préciser l'activité optique du mélange final.



Entrainement

Exercice 5 : effet de la nature des substituants sur la réactivité de la double liaison

Comparer qualitativement, en étudiant les effets électroniques des substituants de la double liaison, la réactivité relative des couples de dérivés éthyléniques suivants vis-à-vis des électrophiles.



Exercice 6 : régiosélectivité

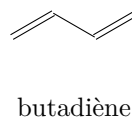
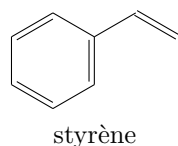
L'hydratation du 2-méthylbut-2-ène en présence d'acide sulfurique conduit majoritairement à un dérivé **H**. La même réaction, réalisée sur le 1-phényl-2-méthylpropène dans les mêmes conditions que précédemment (Ph représente le groupe phényle C_6H_5) conduit à un mélange racémique de l'alcool **J**. Déterminer la structure de **H** et **J**. Expliquer la régiosélectivité de la réaction.



Exercice 7 : polymérisation ionique d'alcènes

La polymérisation est la formation d'une macromolécule par une réaction en chaîne au cours de laquelle un très grand nombre de petites molécules identiques, les monomères, réagissent les unes sur les autres. Il existe de nombreux polymères formés à partir d'un monomère présentant une double liaison $\text{C}=\text{C}$. Il est possible de réaliser de tels polyènes par des réactions d'additions électrophiles; en pratique, c'est une voie qui n'est pas utilisée, car il existe de nombreuses réactions parasites menant à des structures de polymère mal définies (mélange de chaînes de longueur très différentes, présence de ramifications, etc). On préfère actuellement des réactions mettant en jeu des catalyseurs métalliques, qui ne sont pas étudiées ici.

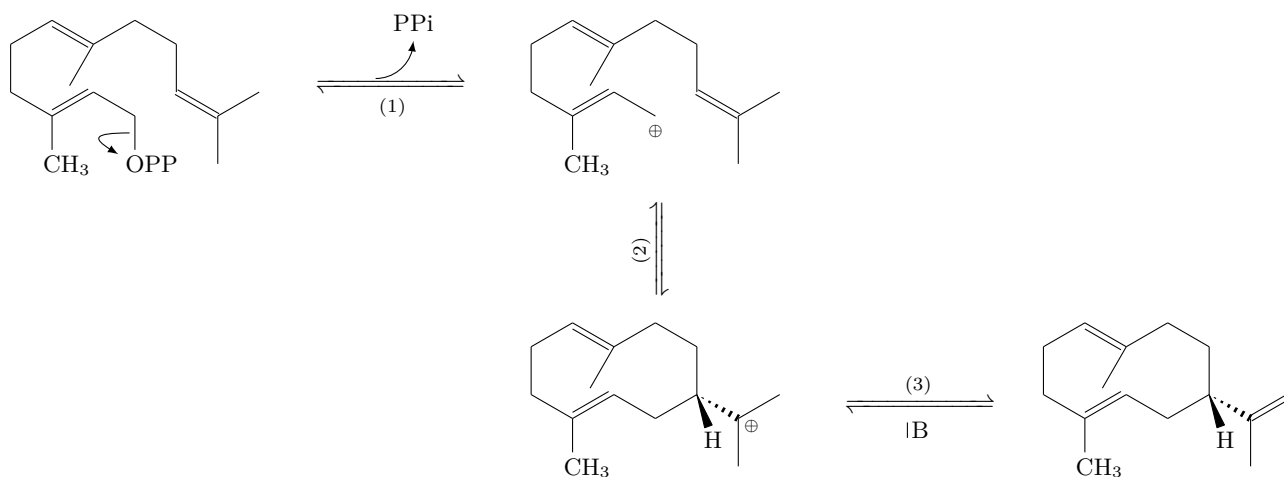
1. Montrer qu'en présence d'ions H^+ , le styrène mène à un carbocation, dont on justifiera la formation.
2. Montrer que ce carbocation peut réagir sur une molécule de styrène. Préciser le produit final.
3. Donner la formule du polystyrène.
4. Il est également possible de former du polystyrène à partir d'une solution de styrène en présence d'ions amidure NH_2^- . Justifier.



5. On fait maintenant réagir du styrène et du butadiène en présence de H^+ . Montrer que la polymère obtenu n'est plus linéaire comme dans le cas précédent, mais tridimensionnel. Quel est l'influence sur les propriétés du matériau formé ?

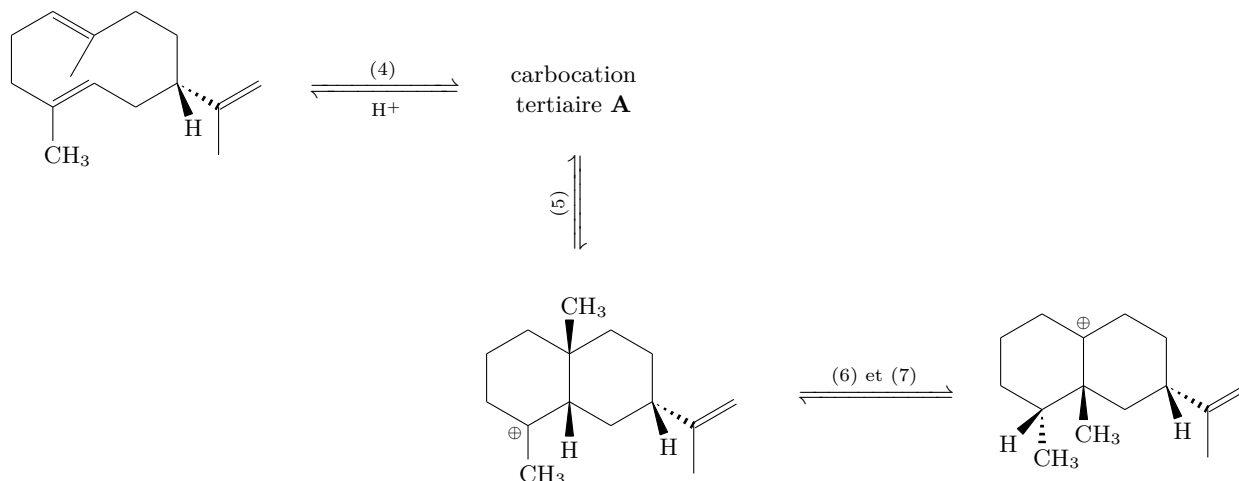
Exercice 8 : biosynthèse de terpènes

La biosynthèse des terpènes, une vaste famille de composés alcéniques présents dans les plantes, met en jeu des réactions d'addition électrophile à partir du diphosphate de farnésyle. Le groupe OPP représente un motif diphosphate, qui quitte facilement la molécule sous forme d'un ion diphosphate PPi ($P_2O_7^{3-}$). On étudie ici la biosynthèse d'un sesquiterpène (terpène à 15 atomes de carbone), l'épi-aristolochène. La première phase est une cyclisation à partir du diphosphate de farnésyle ci-dessous.

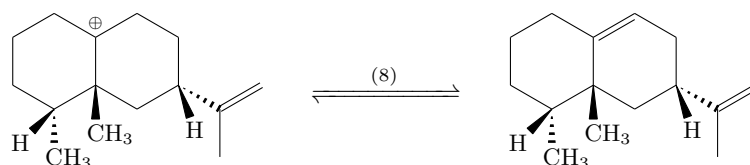


1. Expliquer pourquoi l'acte élémentaire (1) de départ de l'ion PPi est relativement facile.
2. Quel sont les sites électrophile et nucléophile dans (2). Que dire de la stabilité du produit formé ?
3. Quel est le rôle de la base B dans l'étape (3).

La suite de la synthèse nécessite la présence d'un acide, qui permet la formation d'un carbocation tertiaire. Il y a ensuite migration d'un hydrogène et d'un groupe méthyle, ce qui consiste pour ces groupes à « sauter » d'un carbone à un carbone voisin.



4. Quel est le carbocation formé dans l'acte élémentaire (4) ? En quoi l'acte élémentaire (5) consiste-t-il ?
5. Écrire les actes élémentaires de migration d'un hydrogène (6) et de migration d'un méthyle (7). Que dire des carbocations successivement formés ?
6. Que doit-il se passer pour parvenir au produit final ?

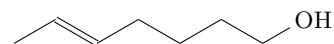


Exercice 9 : rétrosynthèse

Expliquer comment synthétiser le 3-méthylbutan-2-ol à partir d'un alcène approprié qu'on précisera.

Exercice 10 : une réaction inattendue sur un éno

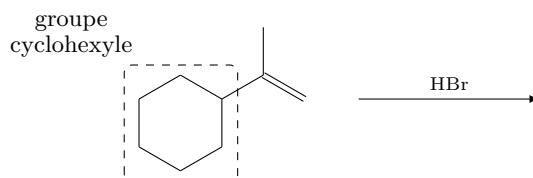
Le (*E*)-hept-5-èn-1-ol, représenté ci-contre, est traité par du chlorure d'hydrogène, pour donner un composé dont la formule brute est $C_7H_{14}O$ (pas de Cl!). Écrire la structure du composé formé, et imaginer le mécanisme de sa formation.



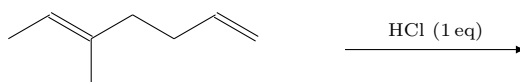
Travaux dirigés

Exercice 1 : addition électrophile de composés HX

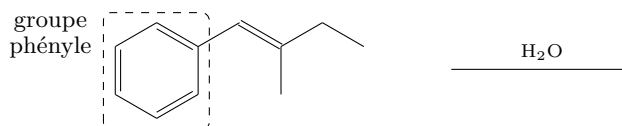
1. On traite le 2-cyclohexylpropène par du bromure d'hydrogène. Écrire le mécanisme menant au produit final majoritaire, et justifier la régiosélectivité de la réaction. Que dire de l'activité optique du mélange final ?



2. Déterminer le produit majoritaire obtenu à l'issue de la réaction suivante, mettant en jeu un diène et un équivalent de chlorure d'hydrogène³, et écrire le mécanisme complet de la réaction.

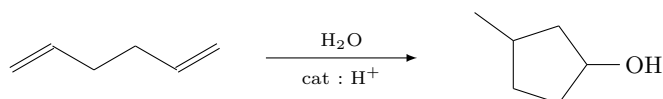


3. On traite maintenant le (*E*)-2-méthyl-1-phénylbut-1-ène par l'eau en présence d'un acide. Écrire le mécanisme menant au produit final majoritaire, en justifiant. Tracer qualitativement les profils énergétiques correspondant. En déduire le produit majoritaire.

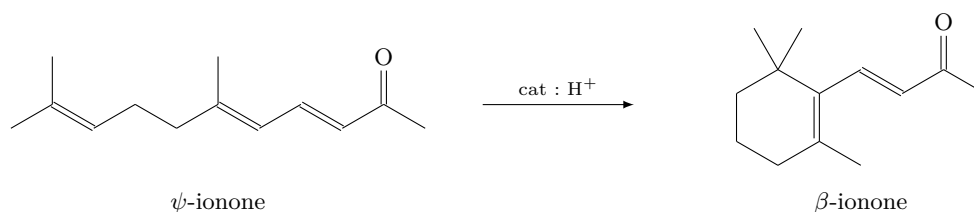


Exercice 2 : addition électrophile sur des polyènes

1. Expliquer la séquence réactionnelle :



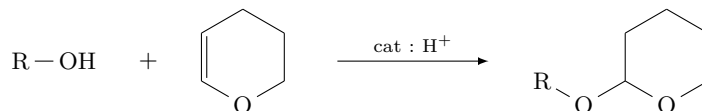
2. Proposer un mécanisme complet permettant d'expliquer la transformation de la ψ -ionone (un terpène naturel) en β -ionone (on ne demande pas de justifier la régiosélectivité des réactions) :



3. Ajouter x équivalents de HCl signifie qu'on met en présence x mol de HCl pour 1 mol d'alcène.

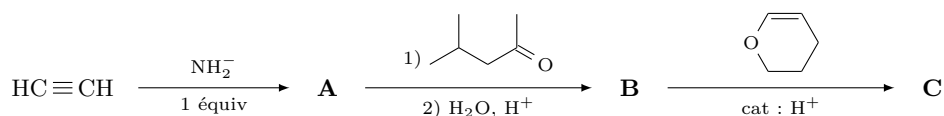
Exercice 3 : synthèse d'un alcyne symétrique

Il est possible de protéger une fonction alcool en la transformant en un acétal, par réaction avec le dihydropyrane en milieu acide, selon le bilan donné ci-dessous. La déprotection de l'alcool s'effectue dans le méthanol en présence d'un acide.

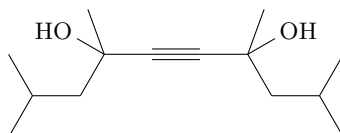


1. Écrire les deux carbocations formés par addition de H^+ sur la double liaison. Comparer leur stabilité.
2. En déduire le mécanisme de la réaction.

La synthèse d'un alcyne symétrique débute selon la séquence suivante. On précise que 1 équivalent signifie qu'on met une mole de NH_2^- pour une mole de réactif.



3. Identifier le composé **A** et préciser la nature de la réaction qui le forme.
4. Quelles sont les deux réactivités possibles de l'ion éthyne $\text{HC} \equiv \text{C}^-$? En déduire **B** et le mécanisme de sa formation.
5. Donner la formule de **C**.
6. Proposer une méthode pour parvenir à l'alcyne final ci-dessous.



7. Pourquoi est-il nécessaire de protéger l'alcool ?

couple	ROH/RO ⁻	HC ≡ CH/HC ≡ C ⁻	NH ₃ /NH ₂ ⁻
pK _a	≈ 15	≈ 25	≈ 35

TABLE 1 – pK_a de bases organiques.