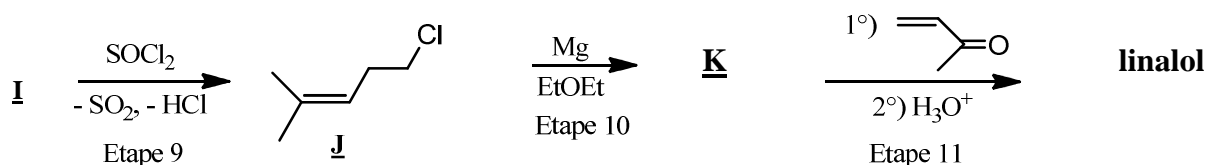
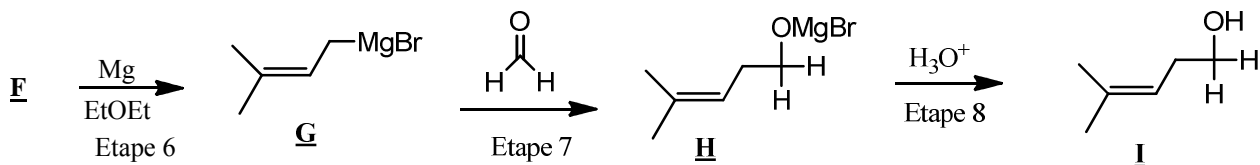
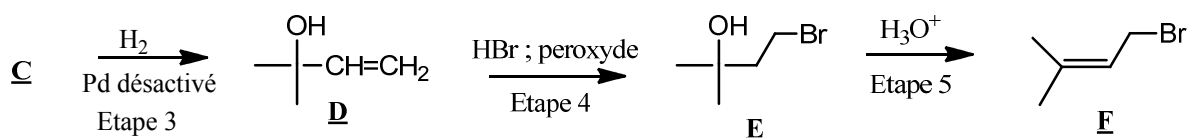
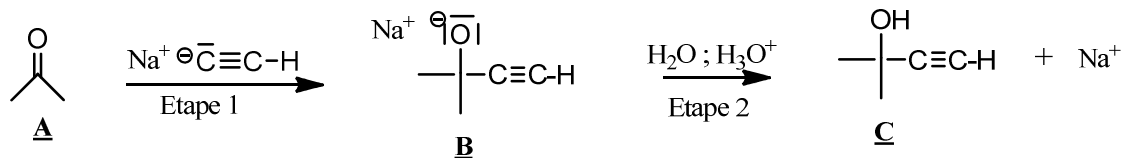


Activité 5 : Synthèse du linalol

Le linalol est un composé 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 une séquence réactionnelle permettant de le préparer.



Questions :

0. Pour chacune des étapes, identifier si le but recherché est une modification de chaîne ou une modification de groupe caractéristique.

Etape 1 :

1. Nommer la fonction portée par le composé **A**.
2. Identifier les sites donneurs et accepteurs de doublets dans les réactifs.
3. Représenter, par des flèches courbes, le mouvement des doublets d'électrons permettant d'expliquer la formation de **B**.

Etape 2 :

4. Le composé **C** présente une bande IR moyenne large entre à 3200 et 3500 cm^{-1} . Identifier la fonction responsable de cette bande d'absorption.
5. A quelle grande catégorie de réaction appartient l'ensemble des étapes 1+2 ? Justifier.

Etape 3 :

6. A quelle grande catégorie de réaction appartient cette étape ?
7. Nommer les fonctions portées par le composé **D**.
8. Le composé **D** présente les caractéristiques RMN ^1H et IR suivantes :
- RMN ^1H : signal à 5,5 ppm (1 H), signal à 4,9 ppm (2 H), signal à 3,5 ppm (1 H), signal à 1,2 ppm (6 H). NB: la multiplicité des signaux n'est pas indiquée.
 - IR : bande moyenne large entre à 3200 et 3500 cm^{-1} , bande forte à 1640 cm^{-1} .
- Justifier les caractéristiques RMN et IR du produit **D**.

Etape 4 :

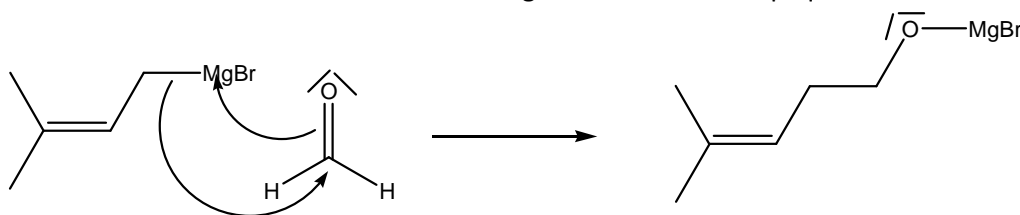
9. A quelle grande catégorie de réaction appartient cette étape ?
10. Peut-on envisager la formation d'un autre produit que **E** noté **E'**. Représenter **E'**.

Etape 5 :

11. Peut-on envisager une isomérisation *Z, E* pour le composé **F** ?
12. H_3O^+ est le catalyseur de la réaction. Ecrire l'équation bilan de la réaction.
13. A quelle grande catégorie de réaction appartient cette étape ?

Etape 7 :

14. Nommer la fonction portée par le réactif situé au dessus de la flèche de réaction.
15. Ecrire l'équation bilan de la réaction.
16. Le mécanisme de la réaction est donné ci-dessous. Rédiger un court texte expliquant les flèches courbes tracées.



17. A quelle grande catégorie de réaction appartient cette étape ?

Etape 9 :

18. Ecrire le bilan de la réaction.
19. A quelle grande catégorie de réaction appartient cette étape ?

Etape 10 :

20. Par analogie avec l'étape 6, identifier le composé **K**.

Etape 11 :

21. Identifier les sites accepteurs et donneurs d'électrons sur les réactifs.
22. Par analogie avec l'étape 7, écrire la première étape du mécanisme de la réaction et identifier le linalol.
23. Le linalol est une molécule chirale.
a. Qu'est-ce que cela signifie.
b. Donner les 2 représentations possibles du linalol.

Données : Electronegativité de certains éléments dans l'échelle de Pauling :

Éléments	H	C	Mg	O	Cl	Br
Electronegativité χ	2,1	2,5	1,2	3,5	3,0	2,8

CORRECTION :

Synthèse du linalol

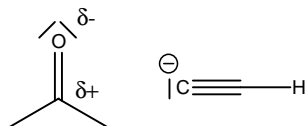
0. Modification de chaîne – modification de groupe caractéristique :

1 : chaîne	2 : groupe caractéristique	3 : groupe caractéristique
4 : groupe caractéristique	5 : groupe caractéristique	6 : groupe caractéristique
7 : chaîne	8 : groupe caractéristique	9 : groupe caractéristique
10 : groupe caractéristique	11 : chaîne	

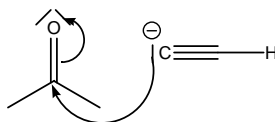
Etape 1 :

1. **A** : Fonction cétone.

2. Sites donneurs et accepteurs :



3. Mécanisme :



Etape 2 :

4. La bande large entre 3200 et 3500 cm^{-1} est caractéristique de la fonction alcool.

5. Il s'agit d'une réaction d'addition, la double liaison de **A** disparaît.

Etape 3 :

6. Il s'agit d'une réaction d'addition.

7. D : fonction alcène et fonction alcool (tertiaire).

8. RMN :

- Le signal intégrant pour 6H correspond aux 6H des deux groupements méthyl.
- Le signal intégrant pour 2H correspond aux 2H du CH_2 .
- Grace aux tables de déplacements chimiques on peut attribuer le signal à 5,5 ppm au H de l'alcyne et le signal à 3,5 ppm au H de la fonction alcool.

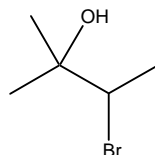
IR :

- La bande moyenne large entre 3200 et 3500 cm^{-1} correspond à la liaison O–H.
- La bande forte à 1640 cm^{-1} correspond à la double liaison C=C.

Etape 4 :

9. Il s'agit d'une réaction d'addition.

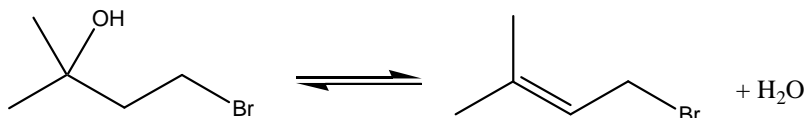
10. **E'** :



Etape 5 :

11. On ne peut pas envisager une isomérisation Z/E pour F car un des deux carbones de la double liaison est lié à deux groupements méthyle.

12. Equation bilan :

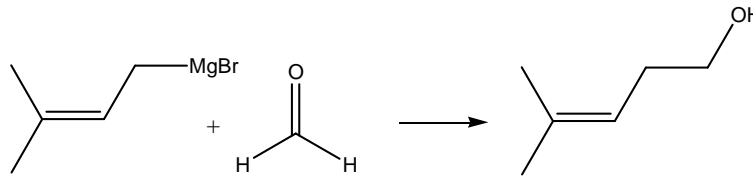


13. Il s'agit d'une réaction d'élimination.

Etape 7 :

14. Il s'agit de la fonction aldéhyde.

15. Bilan :

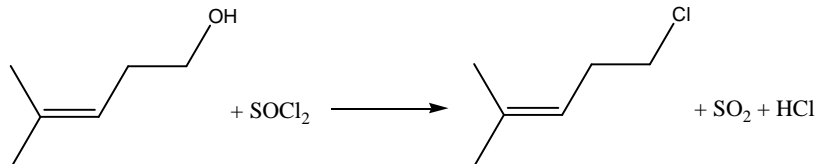


16. La liaison polarisée $C^{\delta-}-Mg^{\delta+}$ attaque le $C^{\delta+}$ de la fonction cétone. La double liaison se casse et attaque le $Mg^{\delta+}$.

17. Il s'agit d'une réaction d'addition.

Etape 9 :

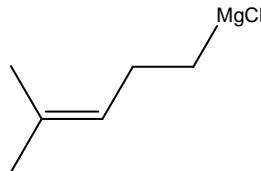
18. Bilan :



19. Il s'agit d'une réaction de substitution.

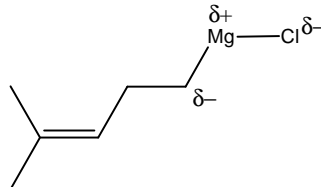
Etape 10 :

20. Composé **K** :

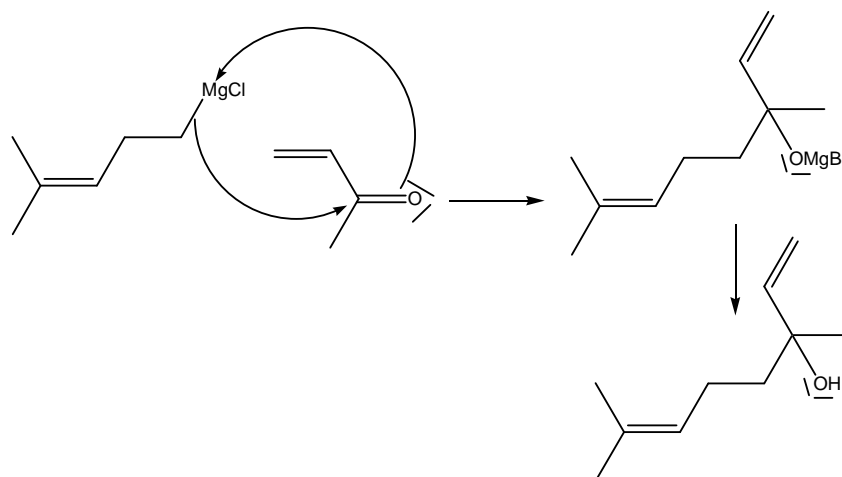


Etape 11 :

21. Sites donneurs : δ^- et la double liaison. Site accepteur : δ^+ .



22. Mécanisme :



23. a. La molécule de linalol est chirale, cela signifie qu'elle n'est pas superposable à son image dans un miroir plan.

b. Représentations spatiales du linalol :

