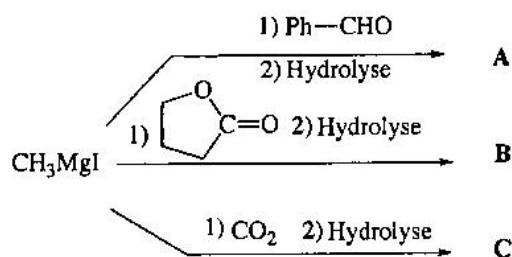
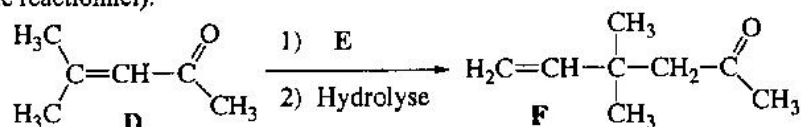


**Exercice I :**

a) Ecrire simplement la formule développée du produit obtenu, après hydrolyse acide appropriée, pour les trois réactions suivantes, réalisées à partir d'un réactif de Grignard.





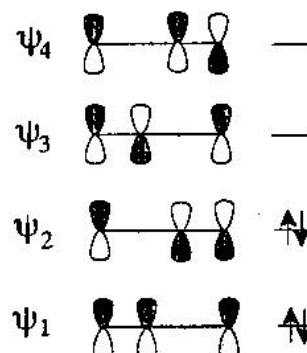
b) Déterminer un réactif E qui permet de passer de la cétone D à la cétone F (on ne demande pas de mécanisme réactionnel).



**Exercice II**

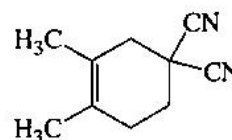
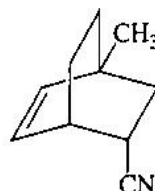
On a dessiné ci-contre un diagramme des orbitales moléculaires (OM) du buta-1,3-diène, combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (OA) p des carbone  $\text{sp}^2$ . Le schéma est incomplet, pour chaque OM il manque une orbitale p au point indiqué. Dessiner l'OA qui manque en expliquant.

Ajouter à chaque point  ou 



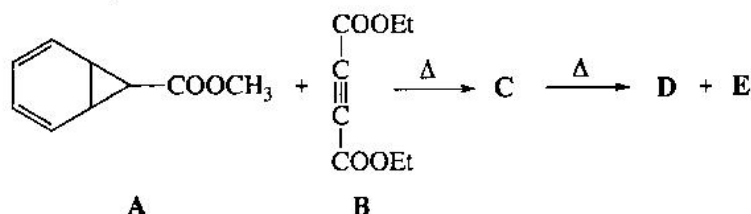
**Exercice III**

a) Quels diènes et diénophiles ont donné ces produits par réaction de Diels-Alder ?



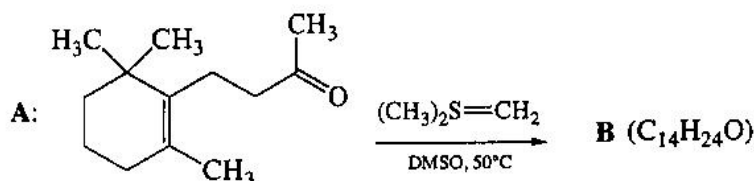
b) On peut utiliser avantageusement la réversibilité de la réaction de Diels-Alder pour préparer des molécules difficiles à obtenir par d'autres méthodes.

Une cycloaddition de Diels-Alder entre le diène bicyclique A et le diester acétylénique B conduit à C, qui donne par la suite un dérivé du cyclopropène D avec un autre produit E. Décrire les différentes étapes de ces réactions, en mettant les flèches mécanistiques. Déterminer les structures de C, D et E. Quelle est en fait la « force motrice » de la réaction conduisant à la synthèse de D ?



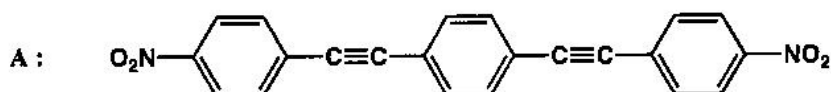
#### Exercice IV

- a) Rappeler comment préparer l'ylure de soufre  $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{CH}_2$  à partir du diméthylsulfure  $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_3$ .  
b) Quel est le produit **B** obtenu par action de l'ylure précédant sur la cétone **A**. Donner un mécanisme.

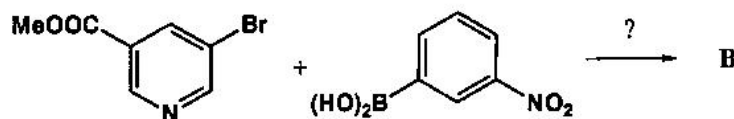


#### Exercice V

- a) Décrire un schéma de synthèse du di-alcyne aromatique **A** à partir du 1,4-diiodobenzène et des autres réactifs et catalyseurs appropriés qu'on précisera (pas de mécanisme demandé)

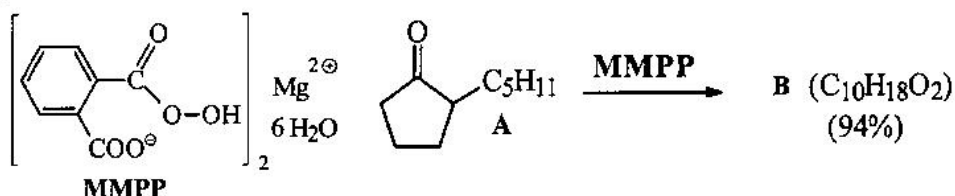


- b) Quel produit **B** obtient-on lors du couplage suivant. Indiquer un catalyseur possible et le nom de la réaction.



#### Exercice VI

Le monoperphthalate de magnésium hexahydrate (MMPP) est un oxydant qui remplace avantageusement l'acide *méto*-chloroperbenzoïque (mCPBA) dans de nombreuses réactions d'oxydation.



La 2-n.pentylcyclopentanone **A** est traitée par du MMPP à température ambiante pendant 24h. Après extraction et purification on isole un produit **B** de formule brute  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , avec 94% de rendement. Déterminer la formule développée de **B** en expliquant sa formation par un mécanisme réactionnel détaillé. Quel est le nom de la réaction effectuée ?