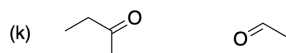
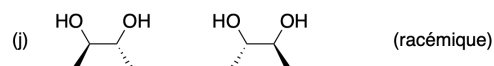
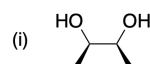
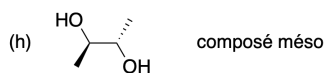
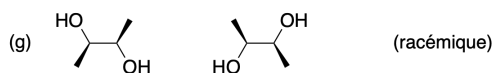
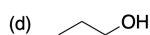
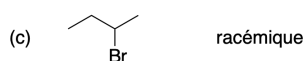
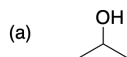


Corrigé : Alcènes I

Exercice 0 :

1. Donner les produits des réactions suivantes :



- La réaction d'hydrobromation des alcènes n'est ni stéréosélective ni stéréospécifique. En effet que l'on utilise l'alcène *Z* ou l'alcène *E* on obtient le même produit. Cela est dû au fait que la réaction passe par la formation d'un **carbocation plan**. Il y a **libre rotation** autour des liaisons σ_{C-C} de ce carbocation avant que le bromure réagisse de manière équiprobable sur l'une des deux faces. Cela induit une perte de stéréochimie au niveau de l'intermédiaire réactionnel et donc aucune stéréosélectivité. La réaction ne peut donc pas être stéréospécifique.
- Ce sont des isomères de position. Le fait de pouvoir réaliser l'une ou l'autre des réactions permet au chimiste de synthèse d'obtenir le produit qu'il veut.
- La réaction d'époxydation des alcènes par le *m-CPBA* est diastéréosélective puisque l'on obtient certains diastéréoisomères de façon préférentielle. De plus elle est stéréospécifique car la stéréochimie des produits dépend de la stéréochimie des réactifs : *Z* donne le composé méso (*R,S*) et *E* donne le mélange racémique (*R,R*)/(*S,S*).

5. Les produits 1g et 1i sont diastéréoisomères. Le choix de l'une ou l'autre des réactions permet de choisir un couple de diastéréoisomères. Elles ont des stéréospecificités complémentaires.

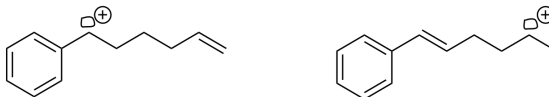
Exercice 1 :

Le composé **A** est traité par un équivalent de HBr dans le THF, à 0°C. On obtient un mélange de produits de formule brute $C_{12}H_{15}Br$. Le composé **B** est obtenu de façon largement majoritaire par rapport au composé **C** (ratio 9 :1).

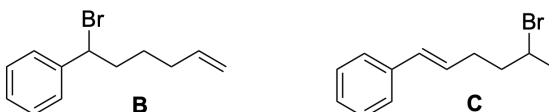
1. **A** possède deux fonctions alcènes susceptibles d'être protonées :



Lors de la protonation de ces deux fonctions on obtient les carbocations les plus stables :



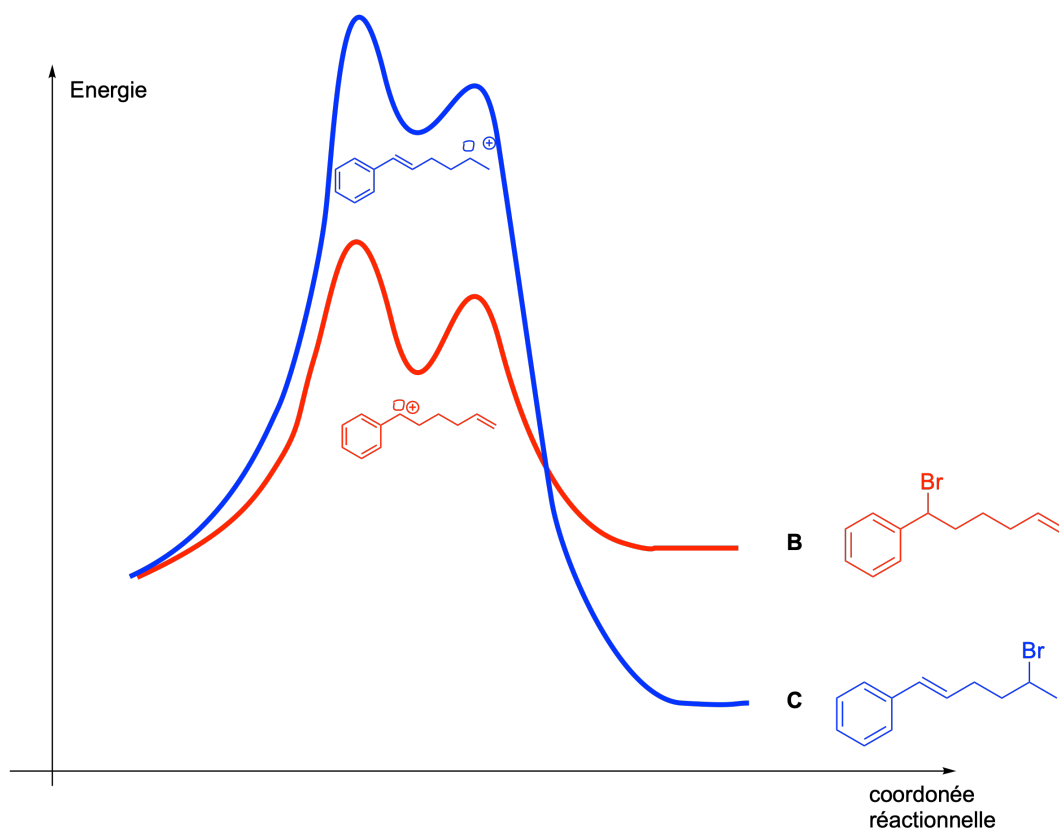
Qui conduisent par hydratation à **B** et **C** :



2. **B** et **C** sont obtenus sous la forme de mélange racémique, puisque la formation des deux énantiomères est équiprobable.
3. A 0°C, on est probablement en contrôle cinétique. le produit majoritaire correspond donc au produit formé le plus facilement. **B** est donc largement majoritaire puisque sa formation passe par un intermédiaire réactionnel carbocation bien plus stable (effet mésomère donneur du groupe aromatique), ce qui réduit l'énergie d'activation de la réaction.

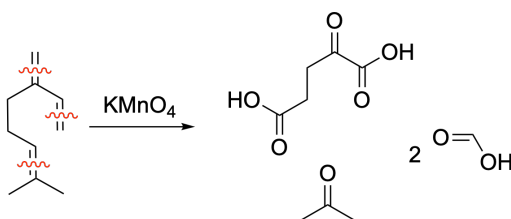
Lorsque l'on effectue la réaction à reflux du THF on obtient un ratio **B/C** de 0,5.

4. A 0°C on est en contrôle cinétique et à reflux du THF on se place plutôt en contrôle thermodynamique.
5. En contrôle thermodynamique on obtient plus de **C** que de **B**. Cela veut donc dire que **C** est plus stable que **B**. en revanche, **B** est plus facile à former que **C**. On a donc le diagramme énergétique suivant :

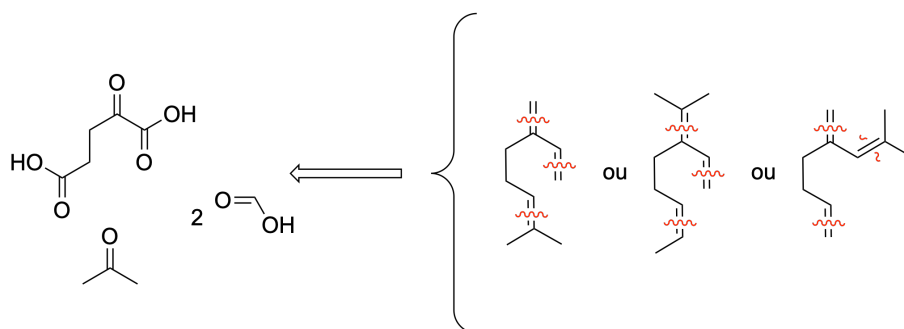


Exercice 2 :

1. Le traitement du myrcène en milieu permanganate de potassium, concentré, à chaud coupe toutes les liaisons alcène et oxyde les aldéhydes issus de la coupure en acides.

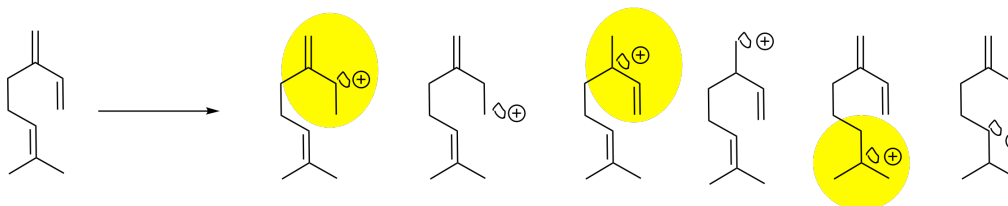


Si on ne connaissait pas la structure du myrcène mais seulement celles des produits issus de ce traitement, on pourrait envisager les structures suivantes : le squelette principal auquel on a rajouté deux alcènes terminaux et un alcène substitué par deux méthyles.



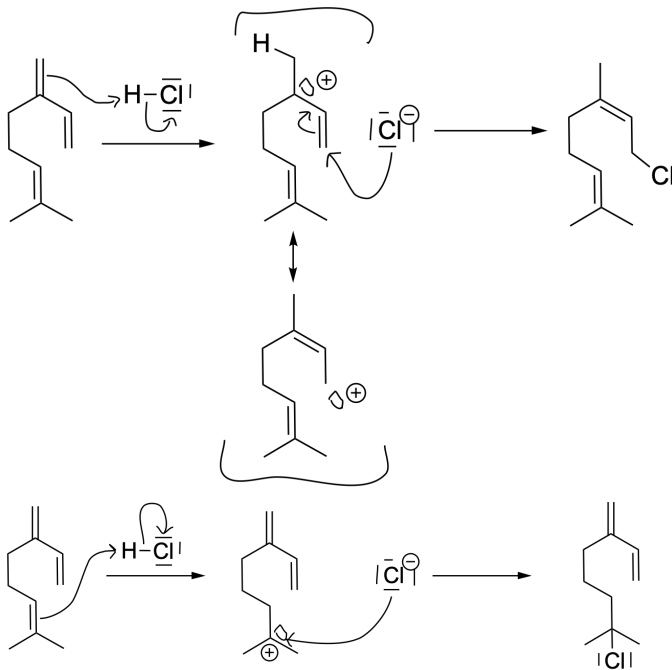
2. Le myrcène, traité par du chlorure d'hydrogène sec HCl(g) , conduit à trois produits : **A**, **B** et **C** (cf schéma) :

(a) Les carbocations possibles sont les suivants :

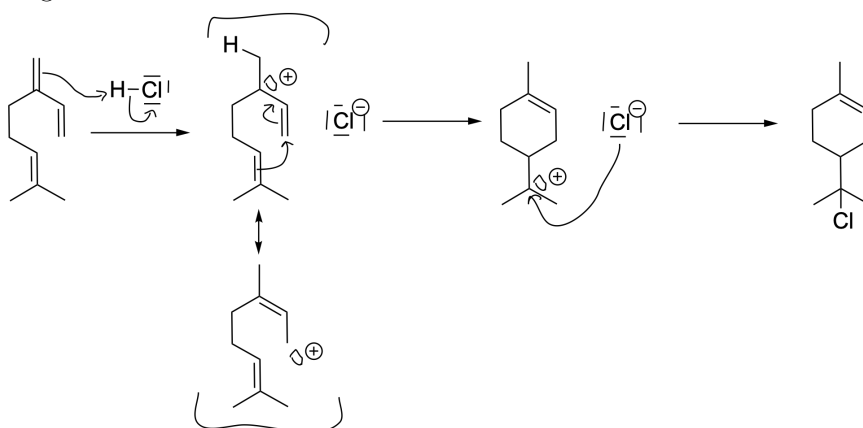


Les carbocations les plus stables sont les carbocations stabilisés par mesomerie et les carbocations tertiaires (entourés en jaune ci-dessus).

(b) Mécanismes de formation de **A** et **C** :



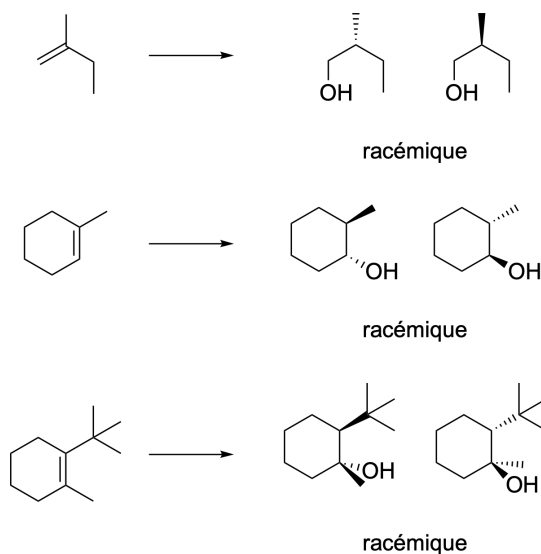
- (c) Mécanisme justifiant l'obtention de **B** : l'alcène peut jouer le rôle de nucléophile en intra moléculaire pour former une liaison carbon-carbone et un autre carbocation, avant que le chlorure ne vienne réagir.



- (d) Une solution aqueuse de HCl entraînerait une compétition entre H_2O et Cl^- dans l'étape de réaction avec le carbocation.

Exercice 3 :

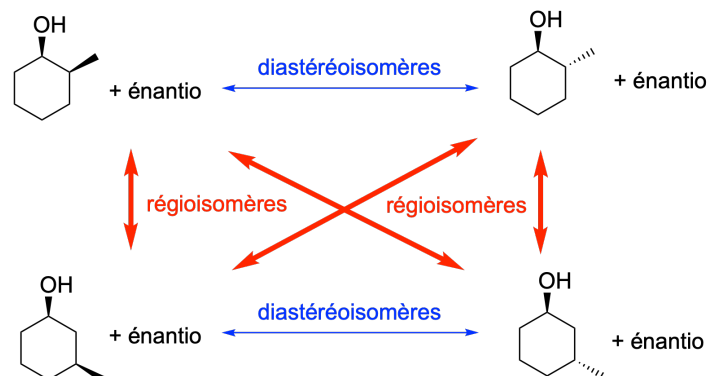
1. La réaction d'hydroboration-oxydation est sous contrôle cinétique stérique : on obtient donc les produits d'hydratation anti-Markovnikov. La stéréochimie obtenue résulte de l'addition *syn* de BH_3 sur la double liaison C=C et de la rétention de configuration lors de l'hydrolyse oxydante, on obtient à chaque fois un couple d'énantiomères en proportion racémique.



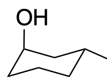
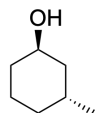
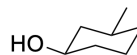
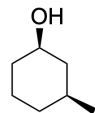
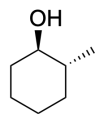
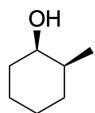
2. L'hydroboration du 3-méthylcyclohexène par le borane (BH_3) suivie de l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse basique conduit au mélange de produits suivants :

	2-méthylcyclohexanol	3-méthylcyclohexanol
<i>cis</i>	16%	34%
<i>trans</i>	18%	32%

- (a) La réaction est régiosélective puisque l'on forme préférentiellement le 3-méthylcyclohexanol
 (b) La réaction est stéréosélective puisque à régiosélectivité fixée on forme préférentiellement le *trans*. La réaction est peu stéréosélective (écart de 2% entre *trans* et *cis* seulement).
 (c) Préciser la relation d'isomérisie entre les différents produits obtenus.

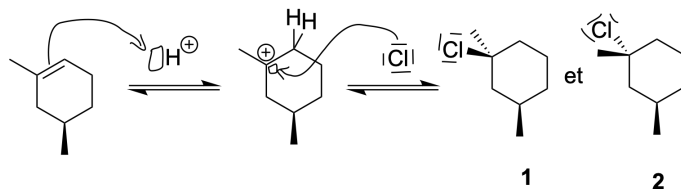


- (d) Représenter les produits obtenus dans leur conformation la plus stable. On précise le groupement hydroxyle est moins volumineux que le groupement méthyle.



Exercice 4 :

1. En solvant polaire, en présence d'HCl le mécanisme de réaction avec l'alcène passe par la formation d'un carbocation, on forme majoritairement le carbocation tertiaire représenté ci-dessous. Le chlorure vient réagir ensuite. On peut former **1** et **2**. Il ne sont pas obtenus en proportions égales puisque l'approche des deux faces du carbocation n'est pas équivalente du fait de la présence d'un carbone asymétrique sur le cycle.



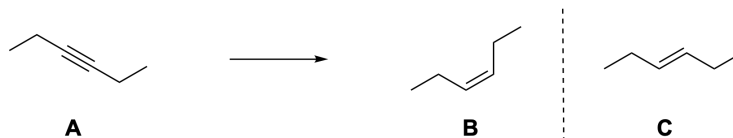
2. **1** et **2** sont des diastéréoisomères puisqu'ils ont tout deux, deux centres stéréogènes dont un seul identique.
3. Le mélange final est un mélange de diastéréoisomères optiquement actifs, le mélange est donc optiquement actif.
4. Obscurité : hors programme - pour éviter les réactions radicalaires. Dans un solvant polaire pour favoriser la formation du carbocation en le stabilisant.
5. En présence de m-CPBA (peroxyacide et non peroxyde) on peut obtenir des époxydes.

Exercice 5 :

L'hydrogénation catalytique des alcynes en alcènes se réalise sur palladium de Lindlar. Cette réaction permet d'obtenir l'alcène de configuration *Z* à partir d'un alcyne. Le bilan de la réaction est l'ajout de H₂ sur la triple liaison carbone-carbone.

On considère l'hydrogénation catalytique sur palladium de Lindlar du hex-3-yne (noté **A**). Le produit obtenu est le hex-3-ène, noté **B**. Soit **C** le diastéréoisomère de **B**.

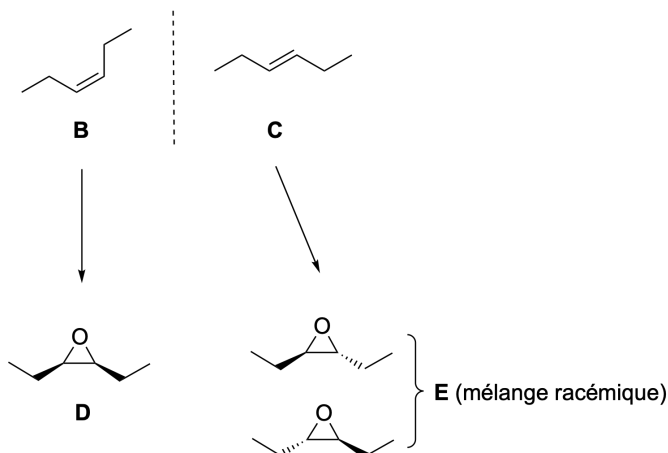
1. A l'aide des indications de l'énoncé, identifier **B** et **C**.



2. On réalise une époxydation séparément sur **B** et sur **C**. A partir de **B**, on obtient **D** et à partir de **C**, on obtient **E**.

- (a) Avec un peroxyacide, par exemple le m-CPBA.

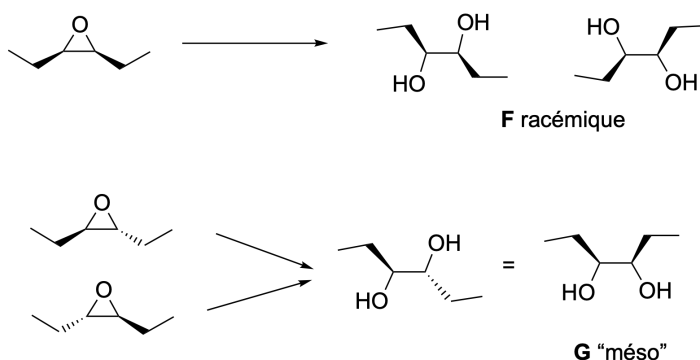
- (b)



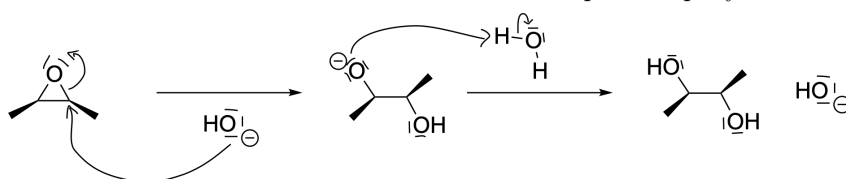
- (c) **D** est le composé dit « méso » achiral car possède un plan de symétrie, le mélange est donc optiquement inactif. **E** est un mélange racémique donc optiquement inactif.

3. L'ouverture de l'époxyde **D**, par hydrolyse basique, conduit à un diol **F**, tandis que celle conduite sur **E** donne **G**. **F** et **G** diffèrent par leurs propriétés physiques : **G** est obtenu sous forme solide (température de fusion égale à 90 °C), tandis que **F** est liquide.

- (a) Identifier **F** et **G**.



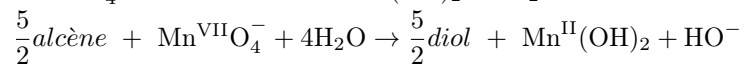
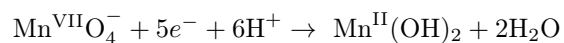
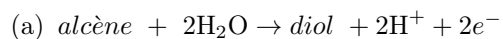
- (b) Ecrire le mécanisme de l'ouverture en milieu basique des époxydes.



- (c) Ce sont des diastéréoisomères, ils ont donc des propriétés physiques différentes.

- (d) En prenant +I comme degré d'oxydation pour les chaînes alkyles et les hydrogènes, on obtient un degré d'oxydation de -II pour les carbones de l'alcène contre un degré d'oxydation -I pour les carbones de l'époxyde. Il s'agit donc d'une oxydation formelle puisque l'on augmente le degré d'oxydation.

4. Les alcènes se comportent en tant que réducteurs vis-à-vis du permanganate de potassium KMnO_4 , dilué et froid en milieu alcalin ($\text{pH} = 12$). Dans ces conditions, **B** donne **G** et **C** donne **F**.



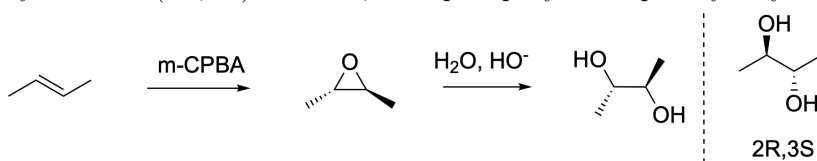
(b) La stéréochimie est complémentaire de celle obtenue via la formation d'un époxyde.

(c) OsO_4 catalytique en présence d'un co-oxydant stoechiométrique (*N*-oxide de methylmorpholine ou H_2O_2)

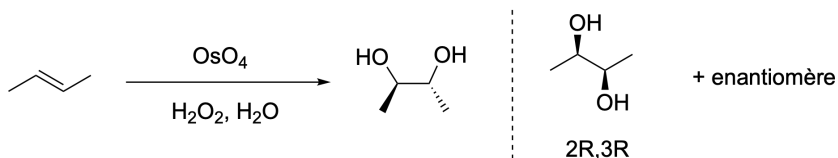
Exercice 6 :

Proposer un substrat pour former le composé indiqué dans les conditions expérimentales choisies.

1. Synthèse du (2*R*, 3*S*)-butane-2,3-diol par époxydation puis hydrolyse basique :

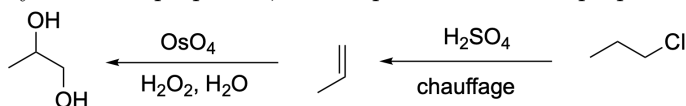


2. Synthèse du (2*R*, 3*R*)-butane-2,3-diol par action du tétraoxyde d'osmium catalytique en présence de peroxyde d'hydrogène.

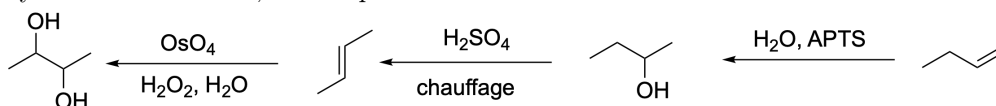


Proposer une synthèse des composés suivants, en précisant les conditions expérimentales à mettre en $\frac{1}{2}$ uvre.

3. Synthèse du propane-1,2-diol à partir du 1-chloropropane :



4. Synthèse du butane-2,3-diol à partir du but-1-ène.



5. Synthèse du butan-1-ol à partir de l'éthène.