

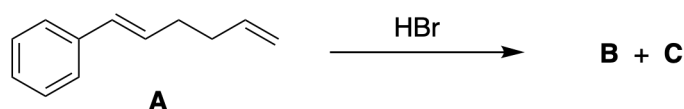
Exercices : Alcènes I

Exercice 0 :

- Donner les produits des réactions suivantes :
 - prop-1-ène + H₂O en présence d'acide sulfurique
 - (*Z*)-but-2-ène + HBr
 - (*E*)-but-2-ène + HBr
 - prop-1-ène + BH₃ traité ensuite par un mélange H₂O₂ + HO⁻
 - (*Z*)-but-2-ène + *m*-CPBA
 - (*E*)-but-2-ène + *m*-CPBA
 - (*Z*)-but-2-ène + *m*-CPBA traité ensuite par HO⁻/H₂O
 - (*E*)-but-2-ène + *m*-CPBA traité ensuite par HO⁻/H₂O
 - (*Z*)-but-2-ène traité par OsO₄ catalytique en présence d'un cooxydant st $\frac{1}{2}$ chiométrique
 - (*E*)-but-2-ène traité par OsO₄ catalytique en présence d'un cooxydant st $\frac{1}{2}$ chiométrique
 - (*Z*)-3-méthyl-pent-2-ène + OsO₄/NaIO₄
- En comparant les produit des réactions 1b et 1c peut-on dire que la réaction d'hydrobromation des alcènes est stéréosélective ? stéréospécifique ? Expliquer pourquoi.
- Comment peut-on qualifier le(s) produit(s) des réactions 1a et 1d ? Commenter la complémentarité des deux réactions.
- En comparant les produit des réactions 1e et 1f peut-on dire que la réaction d'époxydation des alcènes par le *m*-CPBA est stéréosélective ? stéréospécifique ? Expliquer pourquoi.
- Comment peut-on qualifier le(s) produit(s) des réactions 1g et 1i ? Commenter la complémentarité des deux réactions.

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 C₁₂H₁₅Br. Le composé **B** est obtenu de façon largement majoritaire par rapport au composé **C** (ratio 9 :1).

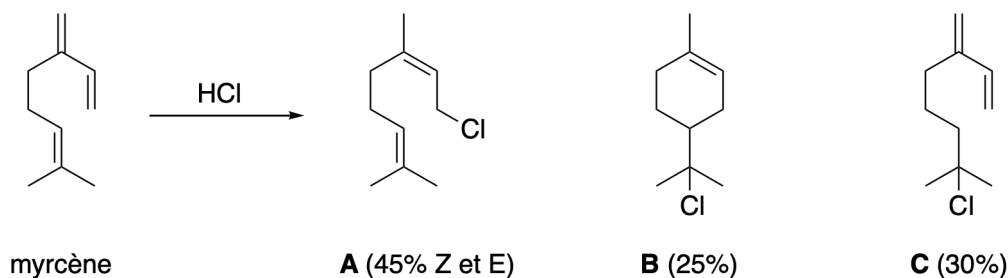


- Donner la structure de **B** et **C**.
- B** et **C** sont-ils obtenus purs ?
- Expliquer pourquoi **B** est majoritairement obtenu.

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

- Quel type de contrôle régit la chimiosélectivité de la réaction à 0°C ? à reflux du THF ?
- Donner l'allure comparée des diagrammes d'énergie potentielle en fonction d'une coordonnée de réaction des chemins menant à **B** et **C**. On veillera à ce que ce diagramme reflète les observations expérimentales.

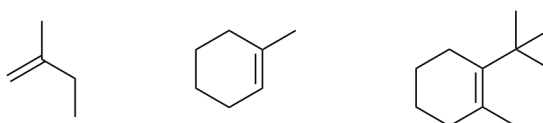
Exercice 2 :



- Quels produits obtient-on lorsqu'on réalise le traitement du myrcène en milieu permanganate de potassium, concentré, à chaud? Si on ne connaissait pas la structure du myrcène mais seulement celles des produits issus de ce traitement, quelle(s) structure(s) pourrait-on envisager pour le myrcène?
- Le myrcène, traité par du chlorure d'hydrogène sec HCl(g) , conduit à trois produits : **A**, **B** et **C** (cf schéma) :
 - Ecrire les différents carbocations que peut générer le myrcène en milieu acide. Lesquels semblent les plus stables?
 - En déduire le mécanisme de formation de **A** et **C**
 - Proposer un mécanisme justifiant l'obtention de **B**.
 - Pourquoi faut-il HCl gazeux et sec au lieu d'une solution aqueuse de HCl ?

Exercice 3 :

- Préciser la formule du (ou des) produit(s) majoritaire(s) obtenu(s) lors de la réaction d'hydroboration-oxydation sur les composés suivants. Les descripteurs stéréochimiques seront précisés dès que possible.



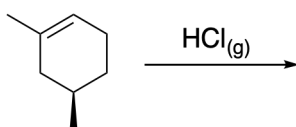
- L'hydroboration du 3-méthylcyclohexène par le borane (BH_3) suivie de l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse basique conduit au mélange de produits suivants :

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

- La réaction est-elle régiosélective?
- La réaction est-elle stéréosélective?
- Préciser la relation d'isomérisie entre les différents produits obtenus.
- Représenter les produits obtenus dans leur conformation la plus stable. *On précise le groupement hydroxyle est moins volumineux que le groupement méthyle.*

Exercice 4 :

- Donner les produits obtenus lors de la transformation ci-dessous réalisée dans un solvant polaire. On précisera ceux qui sont majoritaires.



- Quelle relation stéréochimique lie les différents produits?
- Le mélange final est-il optiquement actif?
- Pourquoi la réaction est-elle réalisée à l'obscurité, dans un solvant polaire?
- En présence de peroxydes, quel(s) produit(s) obtiendrait-on?

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 H_2 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**.

- 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) Comment réalise-t-on une époxydation ?
 - (b) Identifier les formules de **D** et **E**.
 - (c) Que dire de l'activité optique des mélanges finaux **D** et **E** ?
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) Justifier leur obtention dans des états physiques différents.
 - (d) Pourquoi la dihydroxylation d'un alcène est-elle considérée comme une réaction 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**.
 - (a) Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation de **C** par le permanganate de potassium en milieu basique.
 - (b) Que peut-on dire de la stéréochimie de la réaction ?
 - (c) Par quel réactif peut-on remplacer le permanganate de potassium ? Décrire les conditions opératoires

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 œuvre.

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.

Exercice 7 :