

RÉACTIVITÉ DES ALCÈNES

Tester les bases

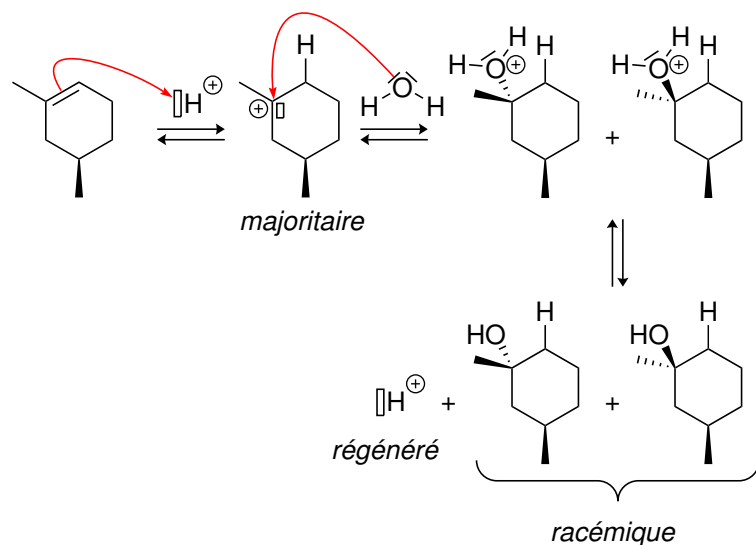
Exercice 1 : régiosélectivité des additions sur les alcènes

Dans chacun des cas suivants, proposer une explication pour la régiosélectivité observée.

1. La régiosélectivité s'explique par une forte déstabilisation de l'un des deux carbocations possiblement formés du fait de l'effet attracteurs des groupements CF_3 .
2. La régiosélectivité s'explique par la formation d'un carbocation stabilisé par mésomérie contrairement à l'autre.
3. La régiosélectivité s'explique par une déstabilisation de l'un des deux carbocations possiblement formés du fait de l'effet attracteurs du groupement $-\text{COOH}$.

Exercice 2 : hydratation d'un cyclohexène substitué

L'attaque de la molécule d'eau lors de la deuxième étape peut se faire de façon équivalente des deux faces de la molécule.



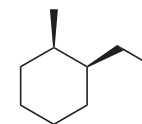
Exercice 3 : hydratation ou hydroboration ?

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.
5.

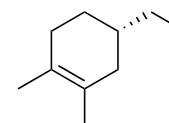
mélange racémique
- 6.

Exercice 4 : hydrogénation catalytique

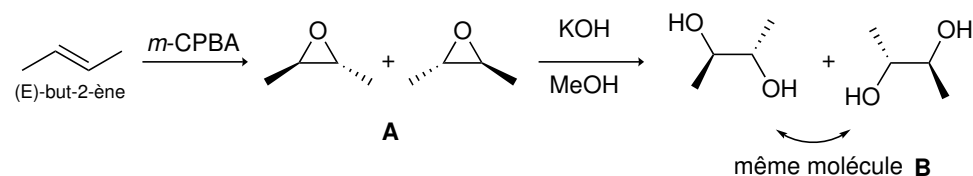
1. La face avant de l'alcène est encombrée par le groupement éthyle. Les deux hydrogènes se placent donc sur la face opposée.



2. La fonction alcène la moins substituée est la plus rapide à réduire.

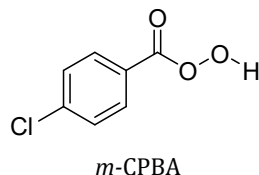


Exercice 5 : action d'un peracide sur un alcène



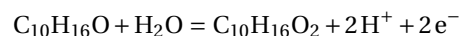
Exercice 6 : synthèse du zoapatanol

1. Pour l'étape 2 $\rightarrow$ 3, il est possible d'utiliser un peracide comme l'acide métachloroperoxybenzoïque ($m\text{-CPBA}$) :



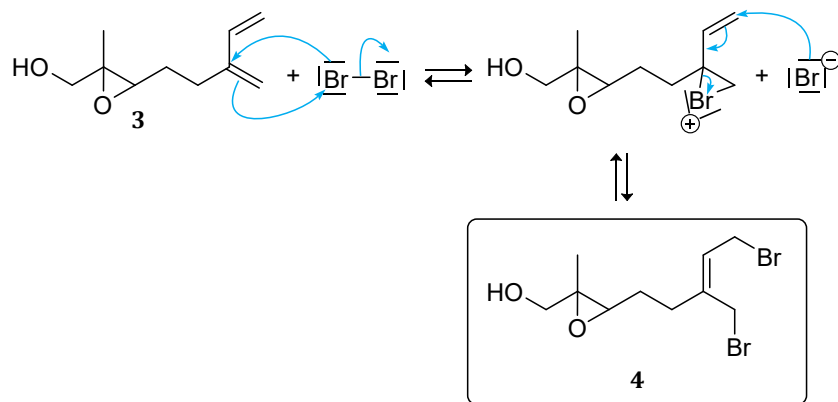
2. L'action de l'acide métachloroperoxybenzoïque pourrait donner lieu à la formation de trois époxydes différents car il y a trois doubles liaisons C=C sur la molécule **1**. Cependant, deux d'entre-elles sont conjuguées, donc intermédiaires entre une liaison simple et une liaison double. La double liaison C=C non conjuguée est plus riche en électron (donc plus nucléophile) et réagit préférentiellement avec l'oxydant *m*-CPBA. Ceci explique donc la régiosélectivité.

Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction car on peut écrire une demi-équation rédox mettant en jeu le composé **1** (réducteur, de formule moléculaire C₁₀H₁₆O) et le composé **3** (oxydant, de formule moléculaire C₁₀H₁₆O₂) :



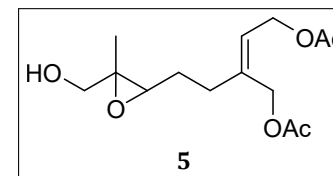
Celle-ci montre alors que deux électrons sont échangés au cours de la réaction.

3. Par analogie avec le mécanisme présenté dans le document :

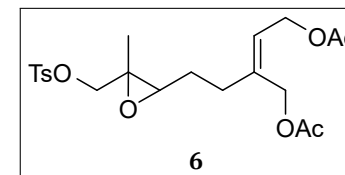


Il ne faut utiliser qu'un seul équivalent de dibrome car le composé **3** possède une autre liaison double carbone-carbone, qui pourrait alors réagir en cas d'excès de réactif.

4. L'action du nucléophile AcO⁻ sur le composé **4** provoque une double substitution nucléophile et donne lieu à la formation du composé **5** suivant :



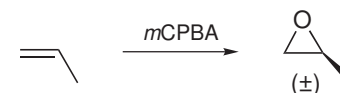
5. Le chlorure de tosylo (TsCl) réagit avec les alcools pour donner des esters sulfoniques. Le composé **6** a donc la structure suivante :



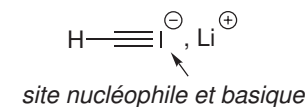
Le but de cette étape est d'**exalter** l'**électrophilie** du carbone portant la fonction alcool. En effet, le groupement tosylate étant un très bon nucléofuge, le carbone pourra subir plus volontiers des réactions de substitution.

Exercice 7 : synthèse d'un alcool

1.



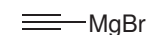
2. L'acétylure de sodium possède une liaison C-Li très polarisée du fait de la grande différence d'électronégativité entre C et Li. On peut l'écrire de la façon suivante :



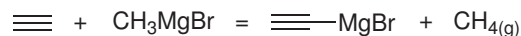
Le site carbanionique est donc basique et fortement nucléophile.

Travailler sous atmosphère inerte permet d'éviter la présence d'eau qui détruirait l'acétylure par réaction acido-basique.

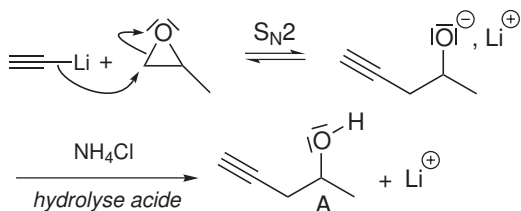
3. On peut proposer l'organomagnésien mixte suivant :



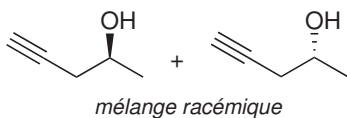
On peut le préparer par réaction acido-basique entre le bromure de méthylmagnésium et l'acétylène :



4. Le DMSO est aprotique, ce qui évite une réaction acido-basique avec l'acétylure de lithium. Il est également très polaire, ce qui favorise l'ionisation de la liaison C–Li.
- 5.



A est obtenu sous la forme d'un mélange racémique de deux énantiomères :



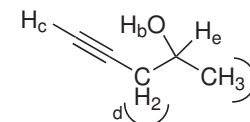
6. Rôle des différentes opérations :

- Ajout de NH_4Cl : protonation de l'alcoolate;
- Extraction à l'éther : faire passer le produit d'intérêt de la phase aqueuse à la phase organique (on extrait aussi l'éthylène diamine);
- Lavage acide : éliminer la diamine sous forme d'un diammonium par passage dans la phase aqueuse;
- Ajout de NaCl : relargage;
- Séchage : éliminer l'eau résiduelle en ajoutant du sulfate de magnésium anhydre.

Comme A est obtenu sous forme d'une huile, on peut la purifier *a priori* par distillation fractionnée.

- 7.

δ /ppm	Int. Mult.	Proposition/Attribution	
1,26	3 H d	3 H couplés à H_e : CH_3 lié à CH	H_a
1,98	1 H s large	proton acide : –OH	H_b
2,04	1 H t	1 H couplé à 2 H_d : CH lié à CH_2	H_c
2,29– 2,39	2 H m	2 H couplés à H_c et H_e : CH_2 lié à CH et CH	H_d
3,96	1 H m	1 H couplé à 3 H_a et 2 H_d : CH lié à CH_3 et CH_2	H_e



8. Le complexe acétylure de lithium-éthylènediamine est introduit en excès car une partie pourrait être détruite par réaction acido-basique en présence d'espèces protiques résiduelles comme de l'eau.

$$\rho = \frac{n_A^{\text{exp}}}{n_A^{\text{th}}} = \frac{n_A^{\text{exp}}}{n_{\text{oxyde de propylène}}^{\text{ini}}} = 80 \%$$