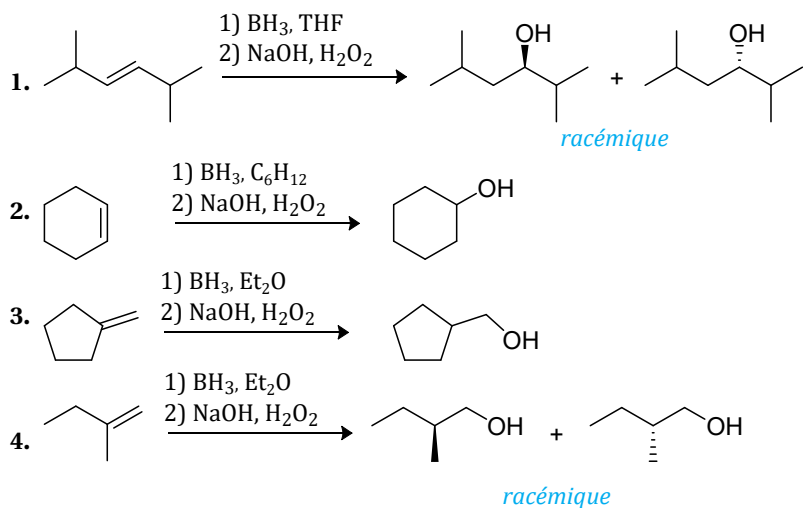


ADDITIONS SUR LES HYDROCARBURES INSATURÉS

Tester les bases

Exercice ORGA1.1 : produits d'hydroboration

Méthode : La réaction d'**hydroboration-oxydation** permet d'effectuer une hydratation d'alcène selon une régiosélectivité dite **anti-Markovnikov**, c'est-à-dire que la fonction alcool du produit est portée par le carbone le **moins encombré**. En effet, le bore se fixe sur le carbone le plus dégagé lors de l'addition électrophile (première étape) ce qui minimise la gêne stérique.



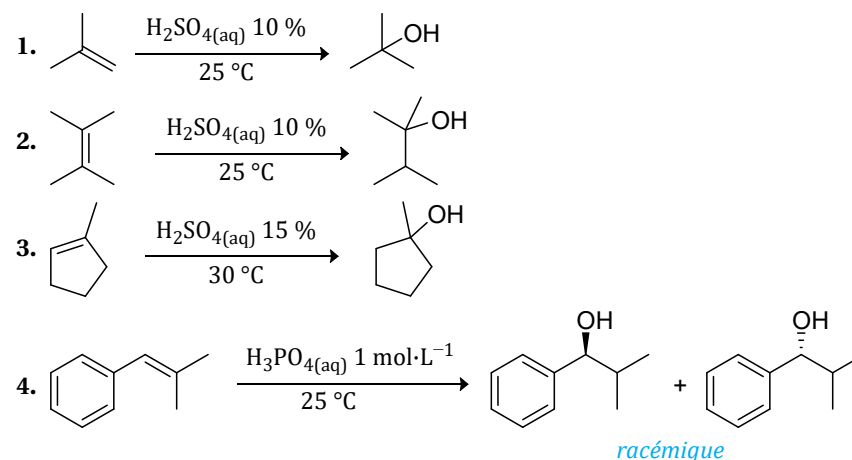
Exercice ORGA1.2 : Hydratation d'alcène en milieu acide

Méthode : La réaction d'hydratation d'un alcène en milieu acide permet de former un alcool. Elle suit la règle de régiosélectivité de MARKOVNIKOV : l'intermédiaire réactionnel formé (le **carbocation**) est celui qui est le **plus stable**.

Les critères de stabilité des carbocations sont, dans l'ordre d'importance :

- la conjugaison ;

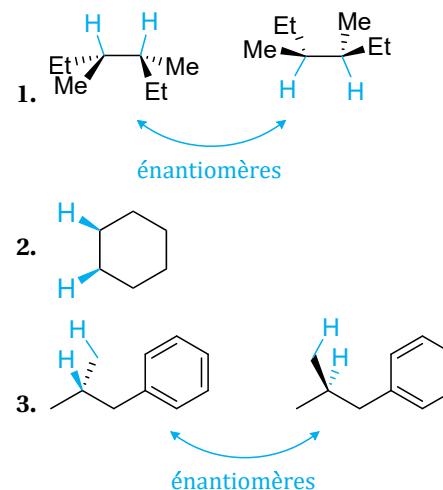
- la substitution.



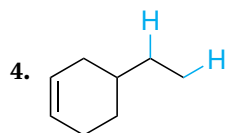
Exercice ORGA1.3 : hydrogénation catalytique

Méthode :

L'hydrogénation en catalyse hétérogène consiste à hydrogéner une liaison double carbone-carbone. Les deux hydrogènes se fixent du même côté du plan de l'alcène : cette réaction est **stéréospécifique syn**.



Remarque : Dans le cadre du programme, le noyau phényl (cycle aromatique) est inerte vis-à-vis des réactions d'hydrogénation (il est trop stable pour subir cette réaction).

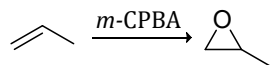


Remarque : La réaction d'hydrogénation est d'autant plus rapide que l'alcène est peu encombré. Cela explique la régiosélectivité de ce dernier exemple, en considérant un seul équivalent en $H_{2(g)}$.

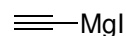
S'entraîner

Exercice ORGA1.4 : synthèse de la griséoviridine

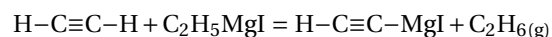
- La réaction entre le propène et l'acide métachloroperoxybenzoïque *m*-CPBA donne l'oxyde de propylène **2** :



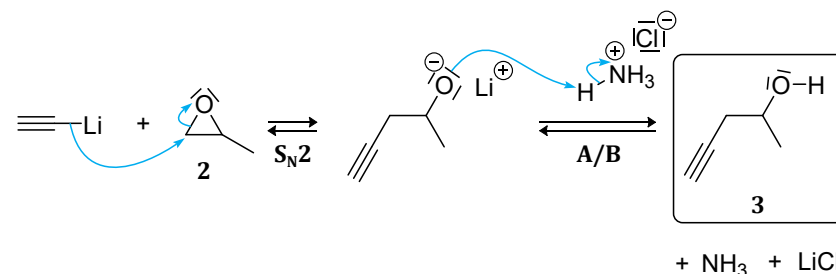
- L'acétylure de lithium est un carbanion : la liaison C–Li est très polarisée en faveur du carbone. Il s'agit d'un site fortement **basique** et fortement **nucléophile**. Son utilisation doit se faire sous atmosphère inerte (diazote) afin d'**éviter toute trace d'eau** qui détruirait l'acétylure de lithium par réaction acido-basique.
- Pour transformer le composé **2** en **3** il est également possible d'utiliser un organomagnésien, de structure suivante :



Pour sa synthèse, il est possible de procéder par réaction acido-basique avec un autre organomagnésien et l'acétylène :



- Le DMSO est un solvant polaire : il favorise la séparation des charges, donc favorise l'ionisation de la liaison C–Li. De plus, il est aprotique : c'est une condition nécessaire pour ne pas détruire l'acétylure de lithium par réaction acido-basique.
- Il s'agit d'un mécanisme de substitution, suivi d'une hydrolyse acide par le chlorure d'ammonium (NH_4^+ , Cl^-).



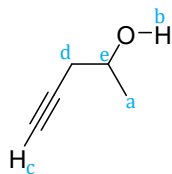
Remarque : L'alcool **3** est obtenu sous la forme d'un **racémique**.

- Chaque étape du protocole est décrite ci-dessous :

- Ajout de chlorure d'ammonium :** cet ajout a pour but d'acidifier la solution pour hydrolyser l'alcoolate obtenu après l'ouverture de l'époxyde.
- Ajout de diéthyléther :** le produit **3** est davantage soluble dans l'éther que dans l'eau. Il va donc changer de phase et se solubiliser en phase organique. Il s'agit d'une **extraction**.
- Ajout d'acide chlorhydrique :** cet ajout permet d'acidifier la solution pour protoner les restes d'alcoolates éventuels.
- Ajout de chlorure de sodium :** il s'agit de l'étape de **relargage**. La phase aqueuse est chargée en ions Na^+ et Cl^- afin d'expulser les molécules d'eau de la phase organique.
- Séchage de la phase organique :** il permet d'éliminer les traces d'eau encore présentes en phase organique. Cette étape peut se réaliser en ajoutant du sulfate de magnésium anhydre MgSO_4 dans la phase organique.

- Le tableau suivant regroupe l'attribution des différents signaux observés en spectroscopie RMN ^1H :

δ / ppm	intégration	multiplicité	attribution
1,26	3 H	doublet (1 voisin)	H _a
1,98	1 H	singulet (0 voisin)	H _b
2,04	1 H	triplet (2 voisins)	H _c
2,29-2,39	2 H	multiplet	H _d
3,96	1 H	multiplet	H _e



8. L'acétylure de lithium est introduit en large excès car une partie est possiblement détruite par des traces d'eau lors de la réaction.

Par définition, le rendement s'exprime comme :

$$\rho = \frac{n_3^{\text{exp}}}{n_3^{\text{théo}}}$$

Puisque le réactif limitant est l'oxyde de propylène, on obtient :

$$\rho = \frac{n_3^{\text{exp}}}{n_2^{\text{introduites}}}$$

Application numérique : $\rho = \frac{86}{100} = 86 \%$

Approfondir

Exercice ORGA1.5 : synthèse du trans-2,3-phényloxirane

