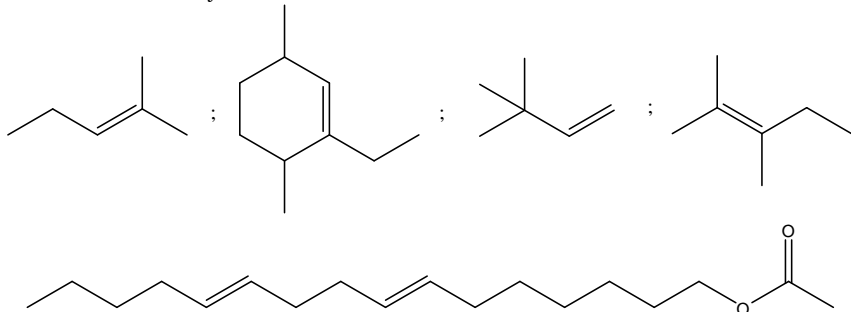


TD Alcènes

Ex 1 : nomenclature et stéréochimie (*)

1. Nommer les hydrocarbures suivants :



Représenter les composés suivants :

2. (Z)-3-méthylpent-2-ène
3. phényléthène
4. 3-méthylpent-1-ène
5. (E)-1,2-diphényléthène
6. (Z)-2-bromo-3-méthylhept-2-ène
7. (2E,5E)-hepta-2,5-diène

Ex 2 : hydratation de dérivés éthyléniques (*)

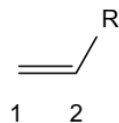
On considère l'hydratation en milieu acide de cinq dérivés éthyléniques :

- éthène
- propène
- méthoxyéthène ($H_2C = CH - O - CH_3$)
- nitroéthène ($H_2C = CH - NO_2$)

1. Rappeler le mécanisme de la réaction sur l'exemple du propène. Quel est le produit majoritaire ?
2. À partir des énergies des orbitales frontalières des dérivés éthyléniques, les classer par réactivité croissante.
3. Est-il possible de comprendre cette série à partir des effets électroniques des groupements ?
4. À partir des coefficients des OA dans les OF des dérivés éthyléniques, prévoir le produit régioisomère majoritaire pour chaque alcène. Discuter de la bonne ou mauvaise sélectivité.
5. Retrouver les produits majoritaires en comparant les stabilités des carbocations intermédiaires.

Données

Energie des orbitales HO et BV et coefficients des OA $2p_z$ des carbones 1 et 2 selon la numérotation suivante :



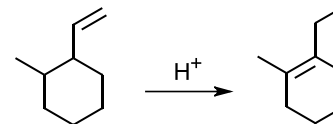
	Éthène (R = H)	Propène (R = CH ₃)	Méthoxyéthène (R = OCH ₃)	Nitroéthène (R = NO ₂)
HO (eV)	-10,6	-10,0	-9,4	-11,9
C ₁ (2p _z)	0,71	0,68	0,67	0,18
C ₂ (2p _z)	0,71	0,62	0,49	0,20
BV (eV)	1,4	1,4	1,5	-0,9
C ₁ (2p _z)	0,71	0,69	0,68	0,63
C ₂ (2p _z)	-0,71	-0,68	-0,70	-0,44

Ex 3 : isomérisations (**)

L'action de l'acide sulfurique à 85 % sur l'hex-1-ène conduit à la formation de 70 % d'hexan-2-ol et de 30 % d'hexan-3-ol.

1. Proposer un (ou des) mécanisme(s) permettant d'interpréter les résultats expérimentaux.

On observe le réarrangement suivant en milieu acide :



2. Écrire un mécanisme permettant d'expliquer ce réarrangement.

Ex 4 : Addition électrophile sur un diène conjugué (*)

L'addition d'un équivalent d'acide chlorhydrique sur le 2-méthylbuta-1,3-diène conduit à basse température au 3-chloro-3-méthylbut-1-ène (composé A) et à température plus élevée au 1-chloro-3-méthylbut-2-ène (composé B).

1. Justifier l'existence de ces deux produits en écrivant le mécanisme de la réaction, en raisonnant par analogie avec le mécanisme d'hydratation des alcènes.
2. Interpréter la régiosélectivité en terme de contrôle thermodynamique ou cinétique.

Ex 5 : Hydroboration (*)

On met en présence du 1-méthylcyclopentène et du borane en solvant éther anhydre. On obtient un produit A.

1. Donner l'équation bilan de la réaction et justifier la régiosélectivité et la stéréosélectivité.

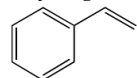
L'action d'une solution aqueuse (basique) de peroxyde d'hydrogène sur A fournit un composé B.

2. Représenter B (mécanisme non demandé).
3. Obtiendrait-on le même produit par hydratation du 1-méthylcyclopentène en catalyse H_2SO_4 ?

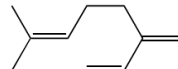
Ex 6 : hydrogénation catalytique, régiosélectivité, stéréosélectivité (*)

Indiquer les produits majoritaires obtenus lors de l'hydrogénation catalytique des composés suivants, en précisant leur stéréochimie :

- 1-éthyl-2-méthylcyclohexène ;
- (Z)-3,4-diméthylhex-3-ène ;
- (3R)-2,3-diméthylcyclohexène ;
- styrène (avec une pression de dihydrogène de 1 bar et à température ambiante) ;



5. myrcène (avec un équivalent de dihydrogène).



Ex 7 : analyse d'un composé par hydrogénation catalytique (*)

On désire déterminer la structure d'un hydrocarbure **A** de formule brute C_5H_8 par différents tests chimiques.

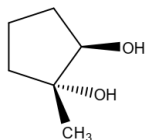
1. Calculer le nombre d'insaturations. Conclure.
2. L'hydrogénation catalytique de **A** en présence de nickel de Raney consomme deux équivalents de dihydrogène. Conclure.
3. L'hydrogénation catalytique de **A** en présence de palladium de Lindlar consomme un équivalent de dihydrogène. Conclure.
4. Proposer trois structures possibles pour **A**.
5. **A** ne réagit pas avec de bromure de méthylmagnésium, contrairement aux deux autres produits qui réagissent en libérant du méthane. Conclure.
6. Donner la formule de deux produits obtenus par hydrogénation en 2. et 3..

Ex 8 : oxydation des alcènes (*)

1. Donner la représentation de Cram des composés obtenus par action du mCPBA sur :
 - hex-1-ène
 - cyclohexène
 - (Z) pent-2-ène
2. Même question par action du mCPBA suivie d'un traitement basique.

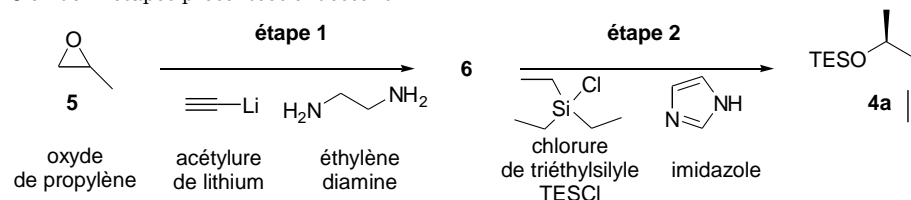
Ex 9 : synthèse de diols (*)

1. Préciser la nature de l'alcène et les conditions opératoires permettant de préparer les stéréoisomères : (1R,2S) ou (1S,2R) du 1-phénylpropane-1,2-diol (1R,2R) ou (1S,2S) du 1-phénylpropane-1,2-diol (2R, 3S)-pentane-2,3-diol (1R,2R)-cyclohexane-1,2-diol
2. Préciser la nature de l'époxyde et les conditions opératoires permettant de préparer le stéréoisomère suivant :



Ex 10 : protocole expérimental – ouverture d'un époxyde (**)

L'un des stéréoisomères du synthon **4**, noté **4a**, est préparé à partir de l'oxyde de propylène **5** en deux étapes présentées ci-dessous :



L'obtention du composé **6** (étape 1) se fait selon le protocole opératoire suivant :

À une suspension du complexe acétylure de lithium-éthylènediamine (15,9 g, 0,17 mol) dans 120 mL de diméthylsulfoxyde de formule $(CH_3)_2SO$ (DMSO) refroidi à 5 °C sous atmosphère de diazote, est ajouté l'oxyde de propylène (5,8 g, 100 mmol). Le milieu réactionnel est laissé 12 heures sous agitation et à température ambiante puis refroidi à 0 °C. On ajoute alors une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium NH_4Cl puis 120 mL de diéthyléther. La suspension alors obtenue est extraite avec du diéthyléther (3 fois 120 mL), les phases organiques regroupées sont lavées avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique refroidie (5 fois 50 mL) et de chlorure de sodium (50 mL), puis séchées. Après élimination des solvants, le composé **6** (10 g, 80 mmol) de formule C_5H_8O , obtenu sous forme d'huile, est ensuite engagé, sans autre purification, dans la transformation suivante (étape 2).

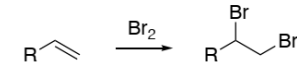
Le spectre de résonance magnétique nucléaire RMN 1H du composé **6**, réalisé dans le chloroforme deutéré $CDCl_3$, présente les signaux regroupés dans le tableau ci-dessous :

protons	déplacement chimique en ppm	multiplicité	intégration
H_a	1,26	doublet	3 H
H_b	1,98	singulet large	1 H
H_c	2,04	triplet	1 H
H_d	2,29 - 2,39	multiplet	2 H
H_e	3,96	multiplet	1 H

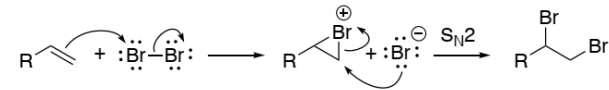
1. Proposer une voie de synthèse de l'oxyde de propylène **5**, sous forme racémique, à partir d'un substrat et de tout réactif organique et inorganique de votre choix.
2. Quelle est la nature de la réactivité de l'acétylure de lithium ? Pourquoi opérer sous atmosphère de diazote ?
3. Proposer, à l'exclusion de dérivés d'éléments de la famille du lithium, un réactif autre que l'acétylure de lithium, de réactivité et de structure analogues, permettant de réaliser la transformation de **5** en **6**. Indiquer une méthode de préparation de ce réactif, à partir entre autres, d'acétylène $HC\equiv CH$ et de tout composé organique ou inorganique de votre choix.
4. Donner des éléments de justification à l'utilisation du DMSO, dans le protocole opératoire décrit pour la formation de **6**.
5. Écrire la formule topologique du composé **6**. Proposer un mécanisme simplifié rendant compte de sa formation.
6. Expliquer l'intérêt des opérations de lavage des phases organiques regroupées. Proposer une technique de séchage de la phase organique et de purification du composé **6**.
7. Attribuer les différents signaux, observés en RMN 1H , aux protons du composé **6** désignés par une lettre indiciaire dans le tableau en justifiant leur multiplicité.

Document 1 : Bromation des alcènes

La réaction de bromation des alcènes permet d'accéder à des alcanes 1,2-dibromés (ces derniers pouvant, entre autres, être utilisés pour la formation d'alcynes). La réaction s'effectue par traitement d'un alcène par du dibrome, dans un solvant inerte et à l'abri de la lumière pour éviter des réactions radicalaires parasites.



D'un point de vue mécanistique, il y a, dans une première étape, formation d'un ion bromonium ponté, issu de l'attaque de la double liaison sur le dibrome. Il s'ensuit une attaque nucléophile du bromure formé (Br⁻) sur l'ion bromonium via un mécanisme S_N2.

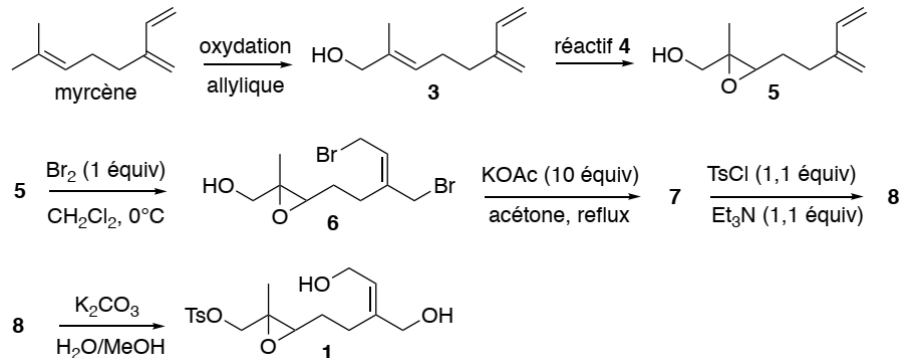


- Commenter les quantités de réactifs introduites et déterminer le rendement brut pour l'étape de transformation **5** → **6**.
- Peut-on utiliser un mélange racémique d'oxyde de propylène **5** pour former sélectivement le stéréoisomère **4a** ? Justifier. Représenter, dans le cas contraire, le stéréoisomère de **5a** permettant de former sélectivement **4a** à l'issue de ces deux étapes.
- Justifier que l'imidazole utilisé dans l'étape **2** est un composé basique. Indiquer le site responsable de cette propriété. Préciser le rôle de l'imidazole dans cette étape.

Ex 11 : Synthèse du zoapatanol ()**

Le (+)-zoapatanol est un oxépane diterpénoïde isolé des feuilles de la plante mexicaine zoapatle (*Montanoa tomentosa*), que les femmes mexicaines utilisent depuis des siècles en décoction pour provoquer les règles, faciliter l'accouchement ou mettre fin à une grossesse précoce. Des études récentes confirment que le zoapatanol et ses métabolites pourraient être responsables de l'activité antifertile observée.

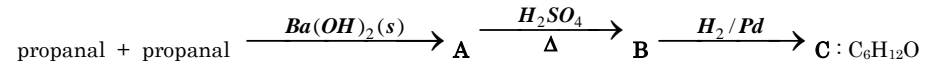
Nous étudierons dans cet exercice les premières étapes de la synthèse totale décrite par l'équipe de R. Chen.



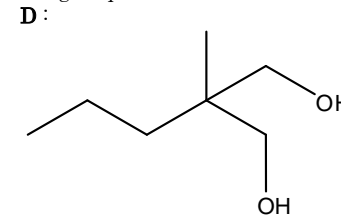
- Proposer un réactif **4** permettant la formation de l'époxy-alcool **5** à partir de l'alcool allylique **3**. Justifier la régiosélectivité observée lors de cette réaction. Montrer qu'il s'agit d'une réaction d'oxydation.
- A l'aide du Document 1, proposer un mécanisme justifiant la formation du composé dibromé **6** à partir de l'époxy-alcool **5** (la stéréochimie de la double liaison du composé dibromé ne sera pas discutée). Pourquoi est-il important de n'utiliser qu'un équivalent de dibrome dans cette réaction ?
- Donner la structure du composé **7** obtenu par traitement du dibromé **6** par un excès d'éthanoate de potassium (KOAc soit $KOC(=O)CH_3$).
- Donner la structure du composé **8** obtenu par traitement du composé **7** par du chlorure de tosylate (TsCl) en présence de triéthylamine. Quel est l'intérêt de cette étape ? En raisonnant par analogie avec la réaction d'un alcool et d'un chlorure d'acide, proposer un mécanisme pour cette réaction.
- Quel type de réaction a lieu lors de la formation de l'époxy-diols **1** à partir du composé **8** ? Proposer un mécanisme pour cette réaction.

Ex 12 : Séquence réactionnelle (*)

On effectue la séquence réactionnelle suivante à partir du propanal :

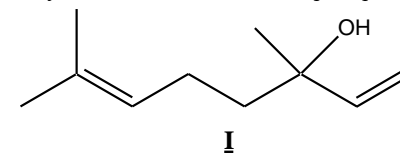


- Identifier **A**, **B** et **C**. Ecrire le mécanisme des étapes menant à **A** et à **B**.
- Par quelle suite de réactions peut-on préparer **D** à partir de **C** et de méthanal comme seuls réactifs organiques ?



Ex 13 : synthèse d'un alcool terpénique ()**

Le but de cet exercice est la synthèse de l'alcool monoterpénique **I** de formule



Par action de l'amidure de sodium sur l'acétylène (ou éthyne), on obtient un alcynure de sodium que l'on fait réagir sur la propanone et on isole après hydrolyse acide **A**.

Par hydrogénation partielle **A** donne **B** qui par action de HBr en milieu peroxyde donne **C** de formule brute $C_5H_{11}OBr$ et dont le spectre RMN est donné en fin d'exercice.

La déshydratation de **C** par chauffage en milieu acide conduit à **D** majoritaire et à **E**.

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction de formation de l'alcynure de sodium. Donner la structure du composé **A**.

- Proposer des conditions expérimentales permettant de transformer **A** en **B**.
Donner la structure du composé **B**.
- Analyser le spectre RMN de **C** et donner la structure de ce composé.
- Donner la structure des composés **D** et **E**.

On aurait aussi pu obtenir **A** par action du bromoacétylmagnésium $\equiv -MgBr$ sur la propanone suivie d'une hydrolyse acide.

- Proposer une méthode de formation du bromoacétylmagnésium à partir de composés organiques et minéraux de votre choix.

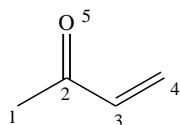
On forme l'organomagnésien de **D** que l'on oppose au méthanal, après hydrolyse acide on obtient **F** que l'on transforme en **G** par action du chlorure de thionyle $SOCl_2$. Le magnésien de **G** réagit sur la buténone **H** pour donner après hydrolyse l'alcool recherché **I** et un isomère **J**.

- Identifier les produits **F** et **G**.

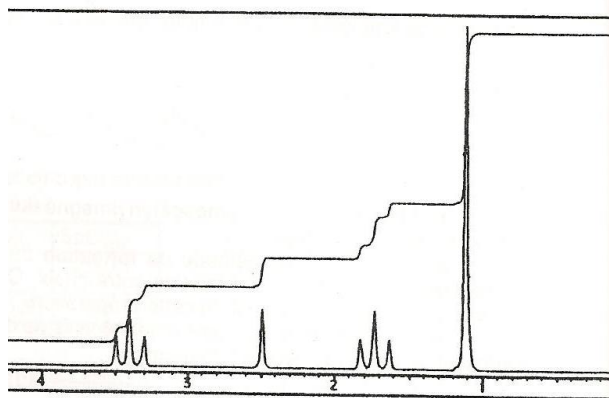
L'expression et l'énergie des OM ψ_i du système π de la buténone **H** sont données dans le tableau ci-dessous (φ_i représente l'OA 2p centrée sur l'atome i). Ces orbitales ont été obtenues par la méthode « Hückel simple ».

α et β sont des paramètres négatifs et la buténone possède 6 électrons π délocalisés

expression des OM	énergie
$\psi_1 = 0,79\varphi_1 + 0,46\varphi_2 + 0,23\varphi_3 + 0,10\varphi_4 + 0,33\varphi_5$	$\alpha + 2,41\beta$
$\psi_2 = -0,58\varphi_1 + 0,35\varphi_2 + 0,36\varphi_3 + 0,23\varphi_4 + 0,59\varphi_5$	$\alpha + 1,58\beta$
$\psi_3 = -0,58\varphi_3 - 0,58\varphi_4 + 0,58\varphi_5$	$\alpha + \beta$
$\psi_4 = 0,16\varphi_1 - 0,55\varphi_2 - 0,27\varphi_3 + 0,67\varphi_4 + 0,39\varphi_5$	$\alpha - 0,41\beta$
$\psi_5 = -0,12\varphi_1 + 0,60\varphi_2 - 0,64\varphi_3 + 0,40\varphi_4 - 0,23\varphi_5$	$\alpha - 1,58\beta$

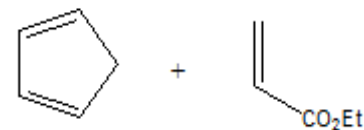
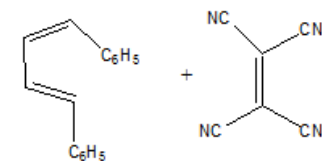
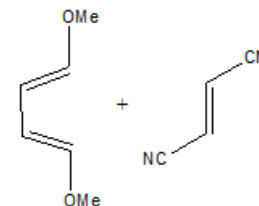


- Identifier les deux sites électrophiles de **H**.
- Une analyse orbitale permet-elle de justifier l'obtention préférentielle de **I**?
Donner la structure de l'isomère **J**.



Ex 14 : synthèse de cycles carbonés (**)

- Quel est le produit des réactions suivantes ? On précisera éventuellement la stéréochimie du produit.

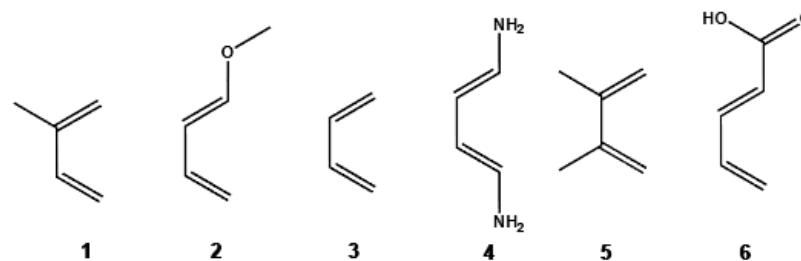


- Préciser la stéréochimie des produits obtenus lors des réactions suivantes :
Tétrafluoroéthylène + (2Z,4E) hexa-2,4-diène
Tétrafluoroéthylène + (2Z,4Z) hexa-2,4-diène
cyclopentadiène + (Z)-1,2-dicyanoéthène
1,4-diphénylbuta-(1Z,3E)-diène + (E)-1,2-dicyanoéthène
1,4-diméthoxy(1E,3E)-diène + (Z)-1,2-dicyanoéthène

Ex 15 : règle d'Alder (*)

On considère la réaction entre chacun des diènes suivants sur le propenal.

- Classer par ordre de réactivité décroissante les différents diènes en ne considérant que les effets électroniques.



2. Comparer ce classement à celui obtenu en considérant les énergies des OF des diènes calculées par la méthode de Hückel simple.

molécule	1	2	3	4	5	6
E(BV)	$\alpha - 0,64.\beta$	$\alpha - 0,71.\beta$	$\alpha - 0,62.\beta$	$\alpha - 0,82.\beta$	$\alpha - 0,67.\beta$	$\alpha - 0,29.\beta$
E(HO)	$\alpha + 0,57.\beta$	$\alpha + 0,47.\beta$	$\alpha + 0,62.\beta$	$\alpha + 0,27.\beta$	$\alpha + 0,54.\beta$	$\alpha + 0,70.\beta$

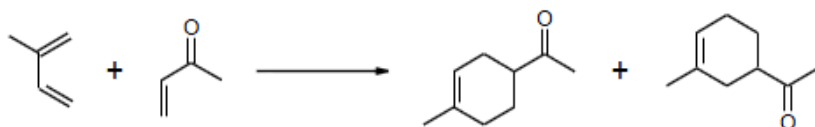
Ex 15 : catalyse par les acides de Lewis (**)

Il existe de nombreux acides de Lewis utilisés couramment en synthèse organique, par exemple le trichlorure d'aluminium $AlCl_3$.

1. Sachant que le numéro atomique de l'aluminium est $Z = 13$, proposer un schéma de Lewis de $AlCl_3$, et justifier que ce composé est bien un acide de Lewis.

Du fait de cette propriété, le trichlorure d'aluminium peut se fixer sur l'atome d'oxygène de la double liaison C=O (site base de Lewis) d'une fonction carbonyle ou ester. On étudie la réaction du 2-méthylbuta-1,3-diène sur la but-3-énone, en absence ou en présence d'un catalyseur acide de Lewis ($SnCl_4$, ici).

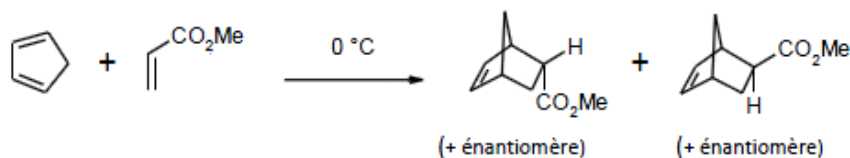
On obtient les résultats expérimentaux suivants :



Chauffage dans le toluène à 120°C en tube scellé	71 %	29 %
En présence d'une quantité catalytique de $SnCl_4$, $5H_2O$ à 0 °C	93 %	7 %

2. Quel aspect des conditions opératoires tend à prouver le caractère de catalyseur de $SnCl_4$.
3. Comparer les proportions de chaque produit, en absence et en présence de $SnCl_4$. Quel type de sélectivité est ici amélioré ?

On étudie à présent la réaction du cyclopentadiène sur l'acrylate de méthyle. On obtient les résultats suivants :



Sans $AlCl_3$	88 %	12 %
Avec $AlCl_3$	96 %	4 %

4. Comment nommer simplement les deux produits pour les distinguer (un mot pour chacun) ?
5. Dessiner l'énantiomère de chaque produit.

6. Comparer les proportions de chaque produit, en absence et en présence de $AlCl_3$. Quel type de sélectivité a été ici amélioré par l'utilisation de $AlCl_3$?

On souhaite enfin justifier ces résultats dans le cadre de la théorie des orbitales frontalières, à l'aide des données. Pour simplifier l'étude, les catalyseurs sont tous modélisés par un cation métallique M^+ , les diénophiles sont modélisés par le prop-2-énal (acroléine).

7. Justifier que les acides de Lewis soient des catalyseurs.
8. Dans la première série d'expériences, justifier les proportions obtenues de chaque produit en absence de catalyseur, puis leur évolution en présence de catalyseur.
9. Dans la deuxième série d'expériences, justifier les proportions obtenues de chaque produit en absence de catalyseur, puis leur évolution en présence de catalyseur.

Données relatives aux orbitales frontalières des molécules citées dans l'énoncé :

- 2-méthylbuta-1,3-diène :

	E	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
HO	-12,7 eV	0,65	0,37	-0,31	-0,55	-0,18
BV	-9,7 eV	0,56	-0,36	-0,40	0,62	0,10

- Cyclopentadiène :

	E	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
HO	-12,8 eV	0,60	0,37	-0,37	-0,60	0
BV	-9,1 eV	0,60	-0,32	-0,32	0,60	-0,29

- Acroléine :

	E	O ₁	C ₂	C ₃	C ₄
HO	-13,8 eV	0,58	0,00	-0,58	-0,58
BV	-10,4 eV	0,43	-0,58	-0,23	0,66

- Acroléine liée au cation métallique :

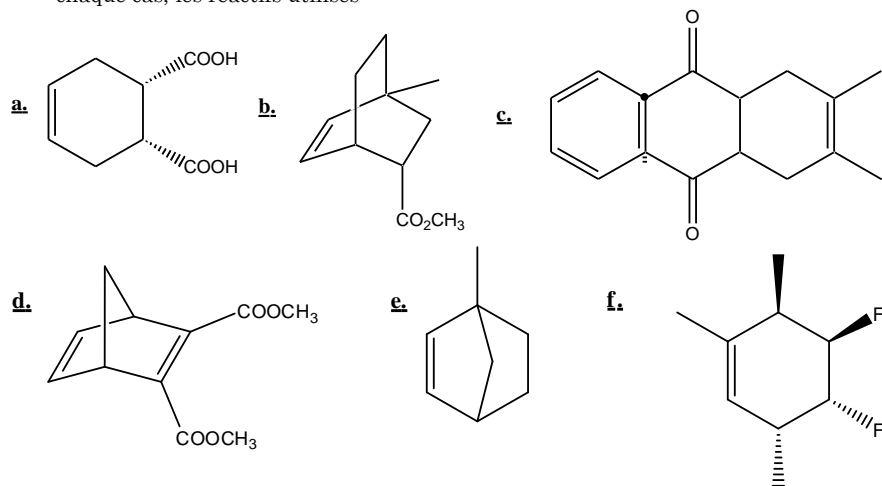
	E	O ₁	C ₂	C ₃	C ₄
HO	-14,5 eV	0,35	-0,32	-0,69	-0,55
BV	-10,9 eV	0,25	-0,67	-0,10	0,69

La déshydratation de **C** par chauffage en milieu acide conduit à **D** majoritaire et à **E**.

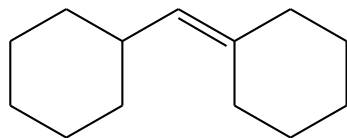
1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de formation de l'alcynure de sodium. Donner la structure du composé **A**.

Ex 16 : Rétrosynthèses (**)

- Proposer une synthèse des composés suivants sans modification du squelette carboné :
2-méthylbutan-1-ol
3-méthylbutan-1-ol
2-méthylbutan-2-ol
(R,R) + (S,S)-pentane-2,3-diol
(R,R) + (S,S)-3,4-diméthylhexane
(R,S) + (S,R)-3,4-diméthylhexane
- On a obtenu les composés suivants par cycloaddition de Diels-Alder. Préciser, dans chaque cas, les réactifs utilisés :



- A partir de propanal et de tous les réactifs minéraux et solvants souhaitables, préparer la propanone.
- A partir d'éthanal et de tous les réactifs minéraux et solvants souhaitables, préparer :
a) l'éthane-1,2-diol b) le butanal
- Proposer les réactifs inorganiques et les conditions opératoires pour obtenir le produit suivant à partir du but-1,3-diène et d'éthène



- Proposer une synthèse du composé suivant à partir de la hepta-2,6-dione.

