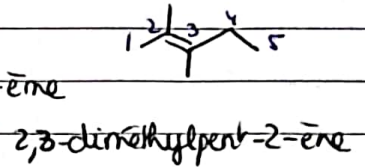
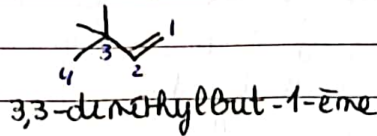
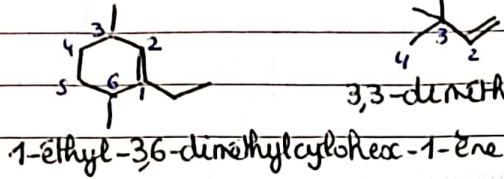
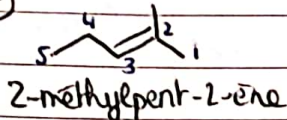


Correction TD Alcènes

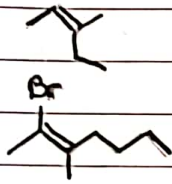
ex1 nomenclature et stéréochimie

1°

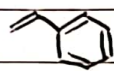


éthanoate de hexadéc-7,11-dièneyle

2°



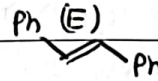
3°



4°



5°

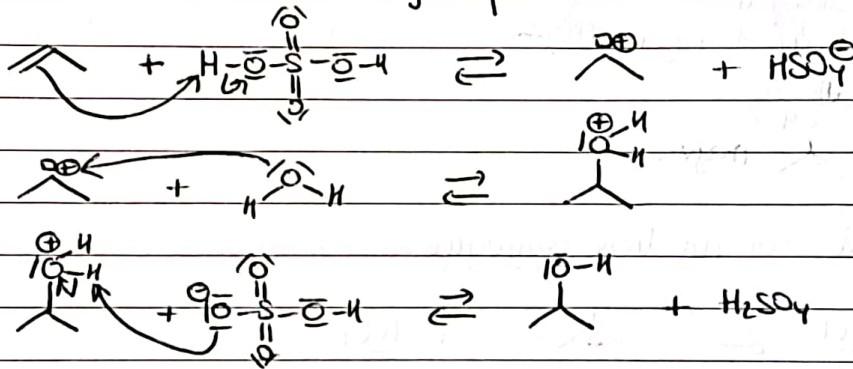


7°



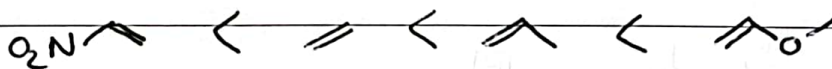
ex2 hydratation de dérivés éthyléniques

1°



2°

alcène nucléophile → réagit par sa HO.  
⊕ E(HO) est élevé et ⊕ l'alcène est réactif; d'où le classement des réactivités:



3°

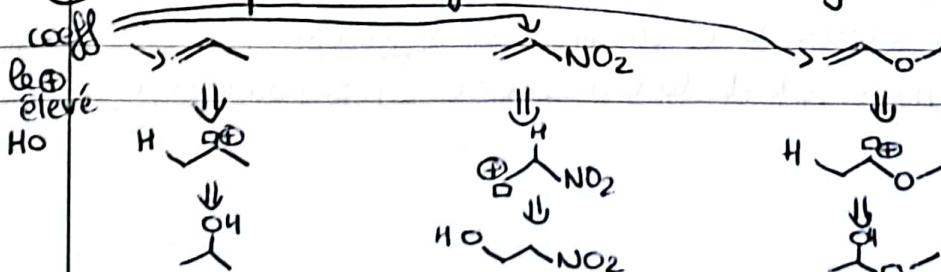
[O-][N+](=O)C=C -NO<sub>2</sub> a un effet -I donc appauvrissement de la C=C en e<sup>-</sup>  
↳ ⊖ nucléophile que l'éthène.

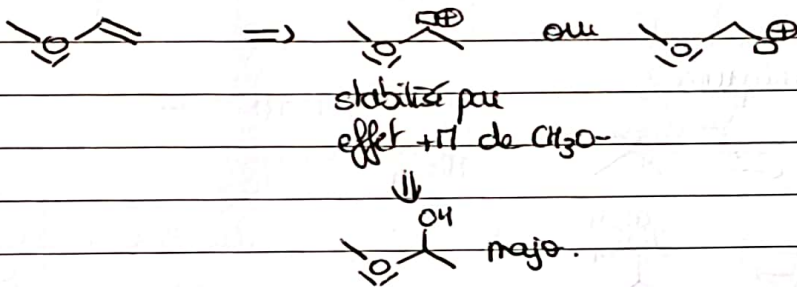
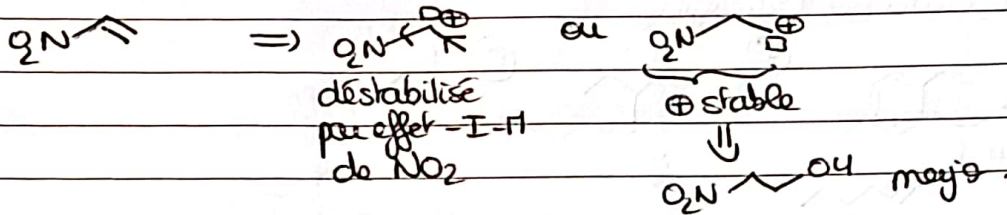
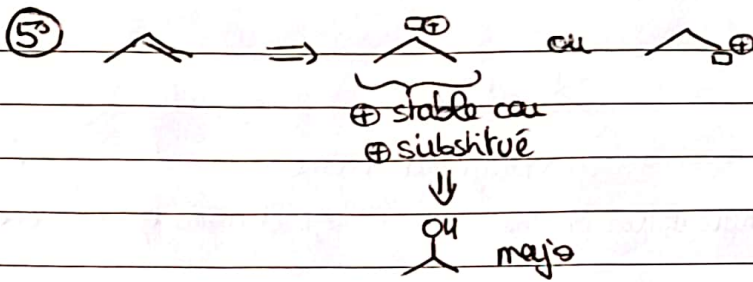
C=C -CH<sub>3</sub> a un effet +I donc enrichissement de la C=C en e<sup>-</sup>  
↳ ⊕ nucléophile que l'éthène

C=C -OCH<sub>3</sub> a un effet +I (-I), l'effet mésomère l'emporte, donc enrichissement ⊕ fort de la liaison C=C en e<sup>-</sup>  
↳ ⊕ nucléophile que le propène.

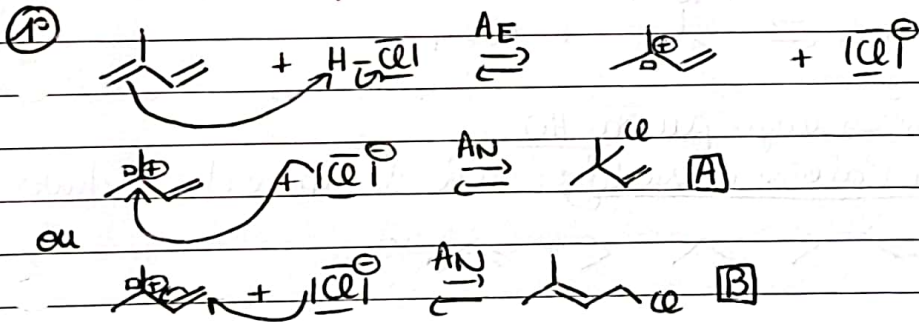
4°

l'électrophile H<sup>+</sup> se fixe sur le carbone ayant le ⊕ gros coeff. sur la HO.



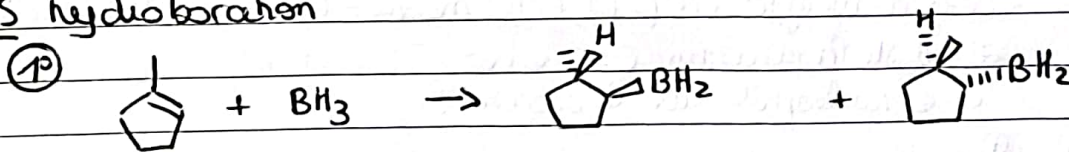


ex4 addition électrophile sur un diène conjugué.



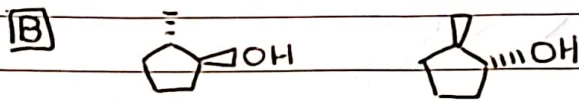
② T élevée  $\Rightarrow$  contrôle thermodynamique : on obtient majoritairement le produit le plus stable qu[A].  
 L, [B] alcène ⊕ substitué donc ⊕ stable *majo* à T élevée.

ex5 hydroboration



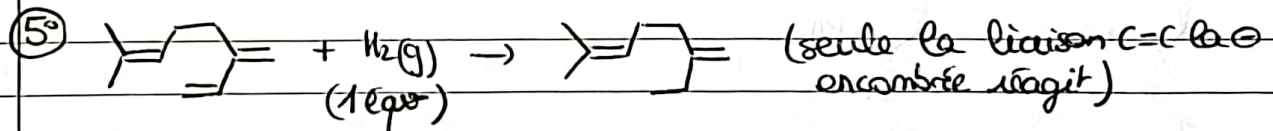
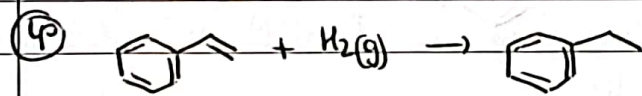
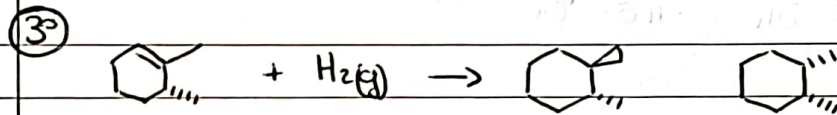
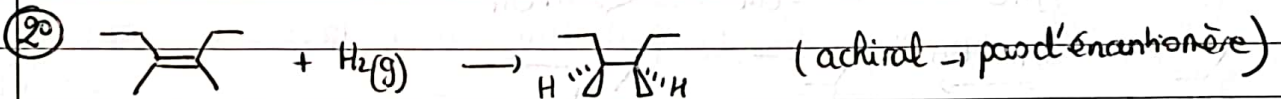
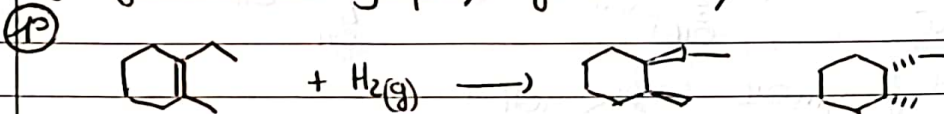
- BH<sub>2</sub> se fixe sur le carbone le ⊕ encombré  $\Rightarrow$  régiosélectivité  
 H et BH<sub>2</sub> se fixent du même côté de la liaison C=C  $\Rightarrow$  stéréosélectivité

2° l'oxydation de l'alkylborane "maintient" la stéréosélectivité de l'hydroboration.



3° par hydratation acide, on obtient le produit issu du carbocation le plus stable (Markovnikov)

ex6 hydrogénation catalytique, régiosélectivité, stéréosélectivité.

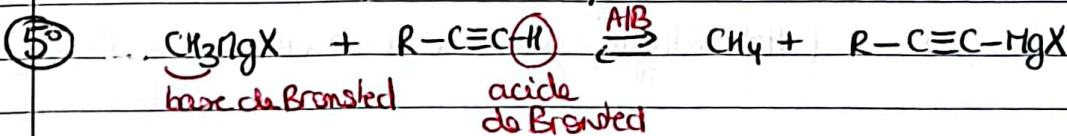
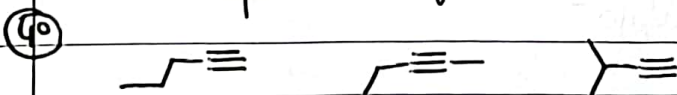


ex7: analyse d'un composé par hydrogénation catalytique

1°  $n_{ins} = \frac{2xS + 2 - 8}{2} = 2$     2C=C ou 1C≡C + 1cycle ou 2cycles ou C≡C

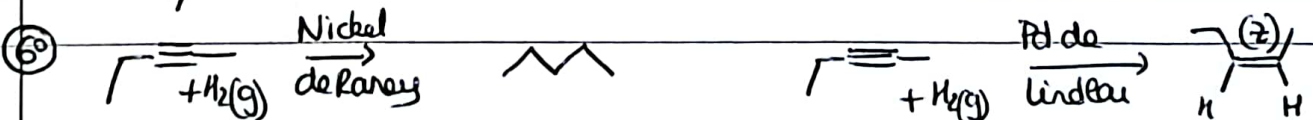
2° 2C=C ou 1C≡C (pas de cycle)

3° palladium de Lindlar → catalyseur empoisonné ⇒ C=C réduit en C-C  
un seul équivalent réagit donc 1C≡C    C≡C réduit en C=C



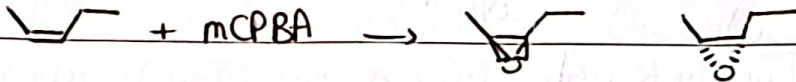
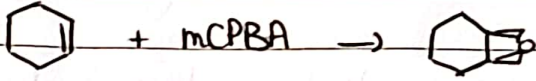
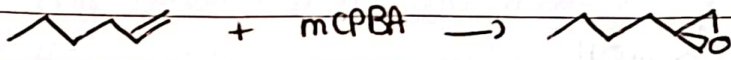
A

A n'a pas de H acide

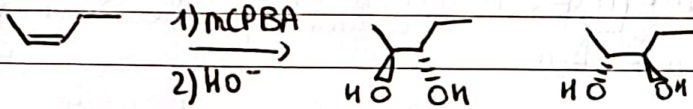
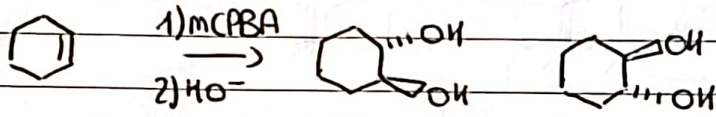
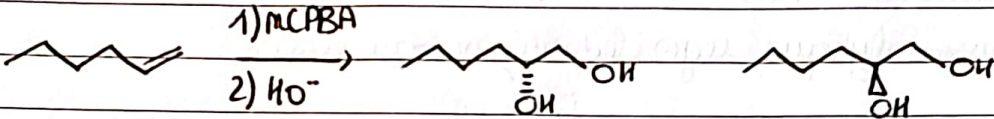


ex 8 oxydation des alcènes

1°

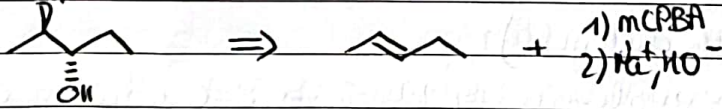
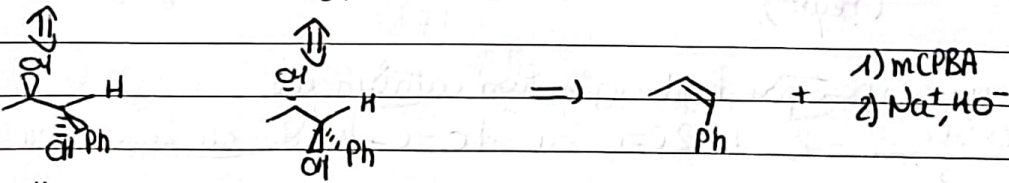
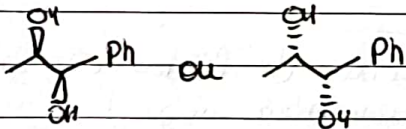
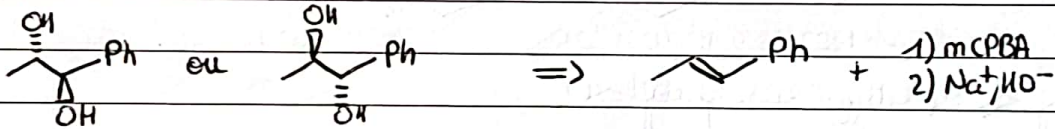


2°

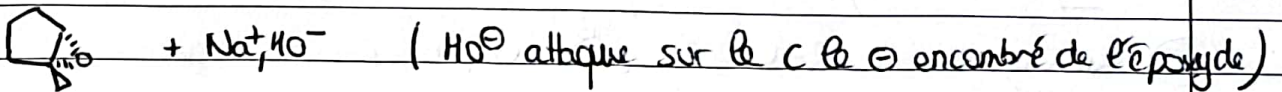


ex 9 synthèse de diols

1°



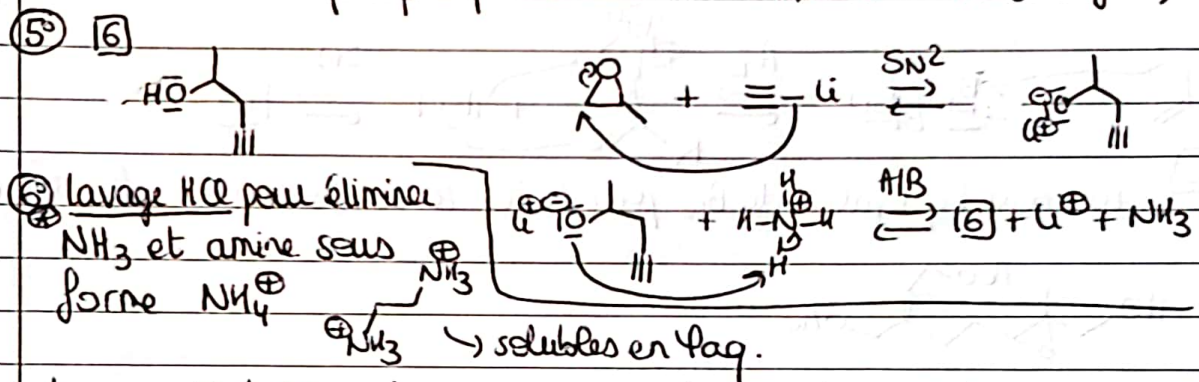
2°



exo protocole expérimental - ouverture d'un époxyde

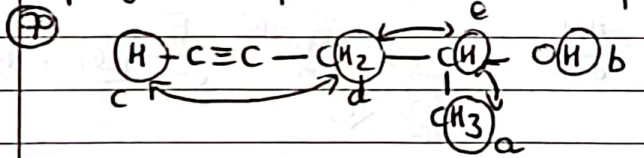
- 1° C=C + MCPBA
- 2° C#C-Li carbone nucléophile (équivalent aux RLiX) fortement réactif.   
 → réaction possible avec O<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O de l'air.

- 3° H-C#C-H + CH3-MgBr → H-C#C-MgBr + CH4(g)
- 4° DMSO solvant, polarise peu solubiliser amine + réactifs   
 l'approche pour éviter réaction AIB avec RLi (base forte)



Lavage Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> relavage pour améliorer la séparation.

- 7° séchage Porga avec MgSO<sub>4</sub> anhydre.
- 8° purification par distillation si liquide (recristallisation si solide)



H<sub>c</sub> couplé à 2 H<sub>d</sub> → triplet  
 H<sub>a</sub> couplé à 1 H<sub>e</sub> → doublet  
 H<sub>b</sub> non couplé car lié à O → singulet.  
 H<sub>e</sub> couplé à H<sub>a</sub> et H<sub>d</sub> → multiplet  
 H<sub>d</sub> - - H<sub>c</sub> et H<sub>e</sub> → "

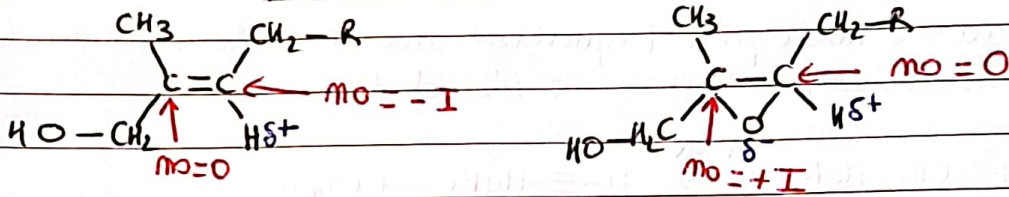
8° acétylure en excès de Li rendement  $\left[ \rho = \frac{80}{100} \right]$

9° non, il faut employer 15a

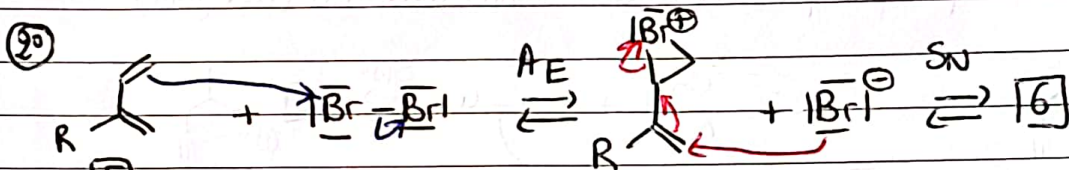
10°   
 → site basique   
 neutralise HCl formé au cours de l'étape 6 → 4a.

ex II synthèse du zaparanel

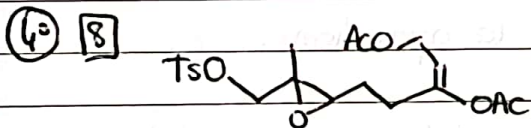
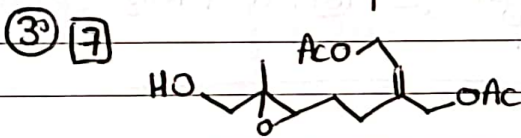
(1) MCPBA réaction régiosélective sur le C=C le  $\oplus$  riche en  $e^-$  = la  $\ominus$  substituée.



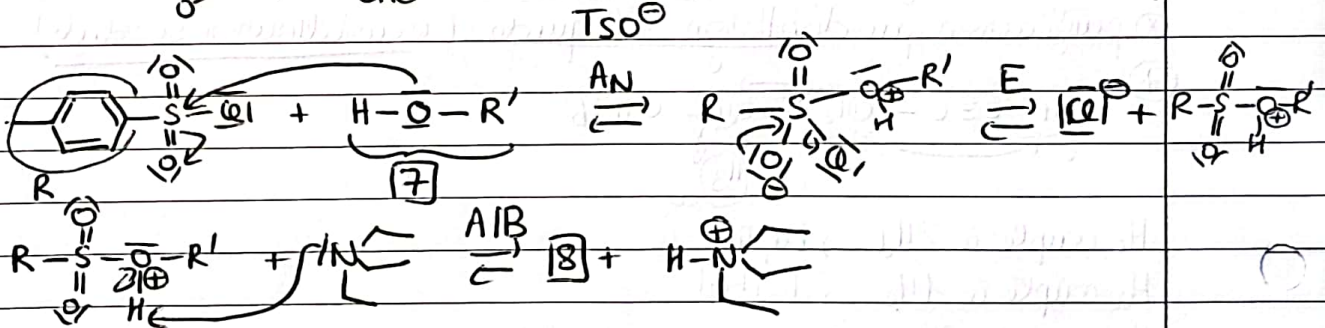
chaque C voit son  $m_o$  augmenté d'une unité  $\Rightarrow$  oxydation.



(5) un seul équivalent de  $Br_2$  pour éviter la bromation des 2 liaisons C=C

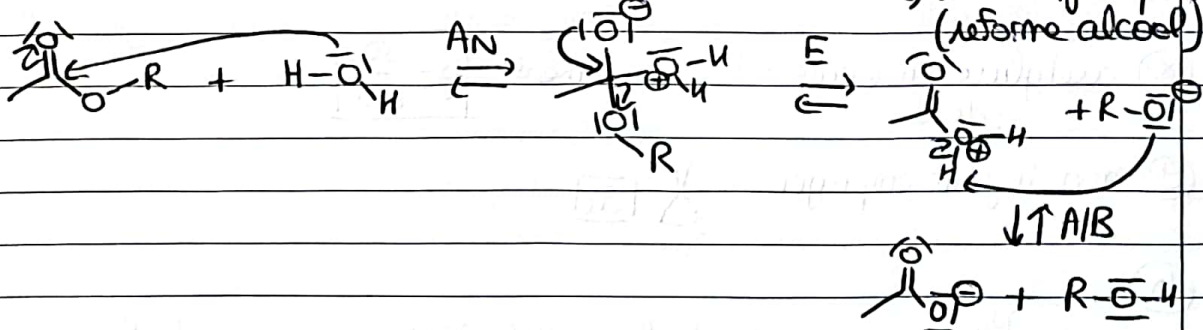


activation électrophile de l'alcool tertiaire en transformant  $HO$  en bon nucléofuge

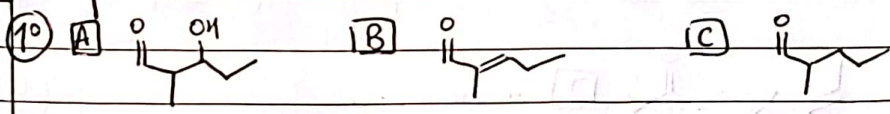


(5) ~~la~~ hydrolyse ester en milieu basique

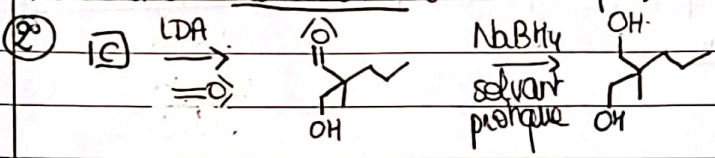
$\rightarrow HO^-$  n'est pas employé car réagirait avec



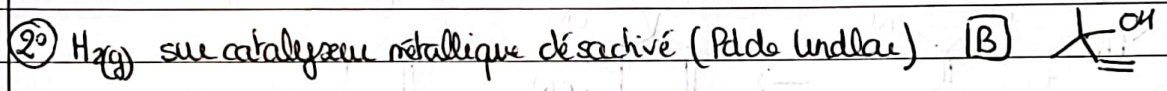
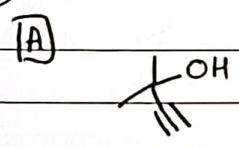
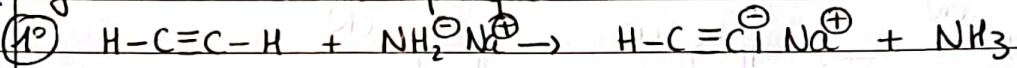
ex12 séquence réactionnelle



mécanismes aldolisation (milieu basique) + carbonisation (milieu acide)

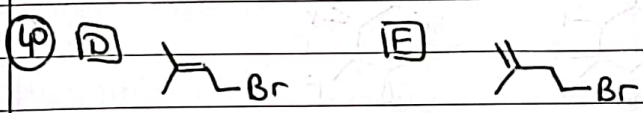
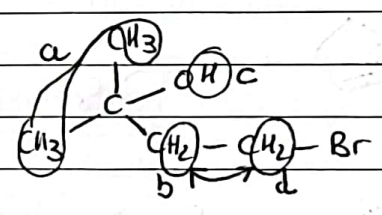


ex13 synthèse d'un alcool terpénique

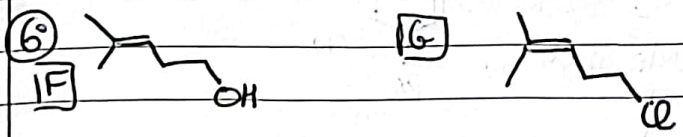
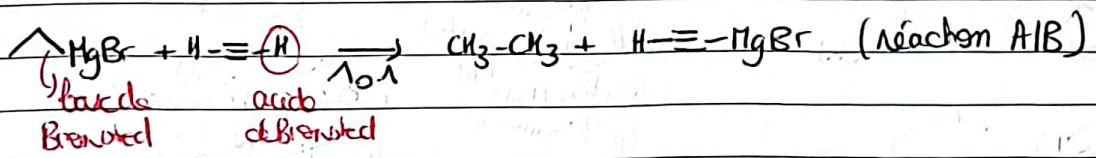
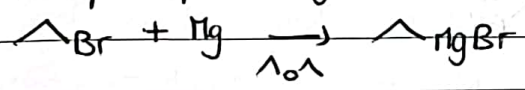


3°

$\delta$ (ppm)	int	mult	nb de H couplés	attribution
1,1	6H	s	0	a
1,75	2H	t	2H <sub>d</sub>	b
2,5	1H	s	0	c
3,4	2H	t	2H <sub>b</sub>	d



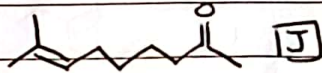
5° synthèse magnésienne "classique" RX + Mg \rightarrow RMgX ne fonctionne pas au R-C#C-X  
 → on passe par la synthèse d'un "autre" organomagnésien.



7° H pour identifier les sites électrophiles, on cherche les atomes de  $\oplus$  forte contribution sur la BV

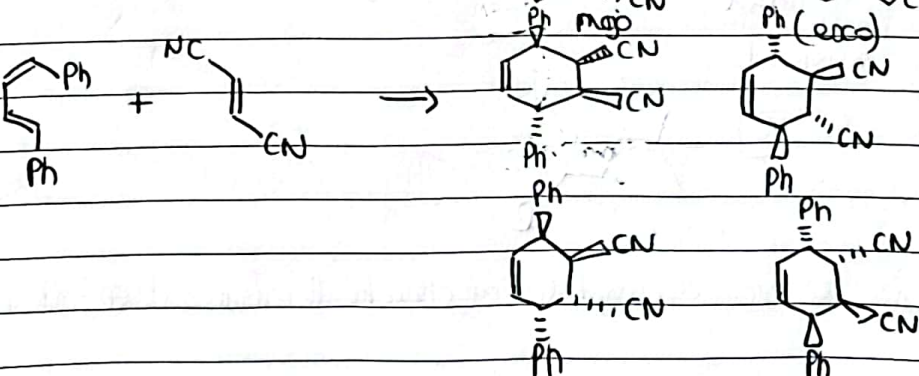
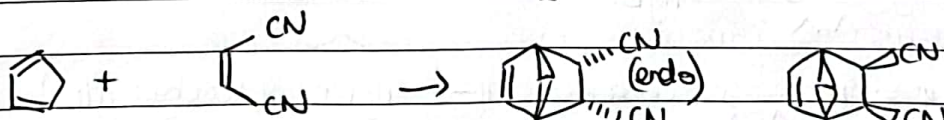
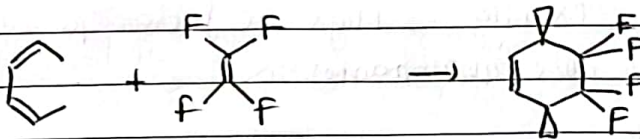
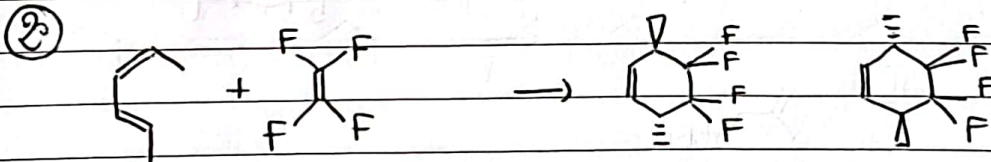
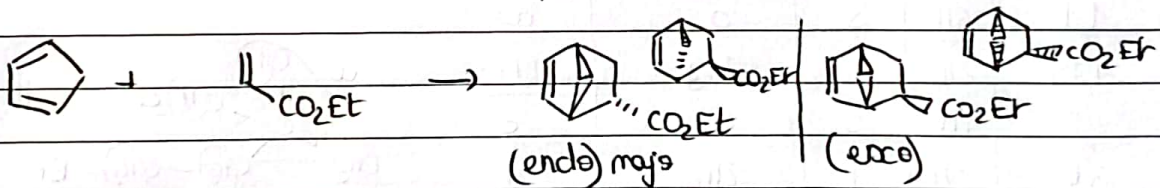
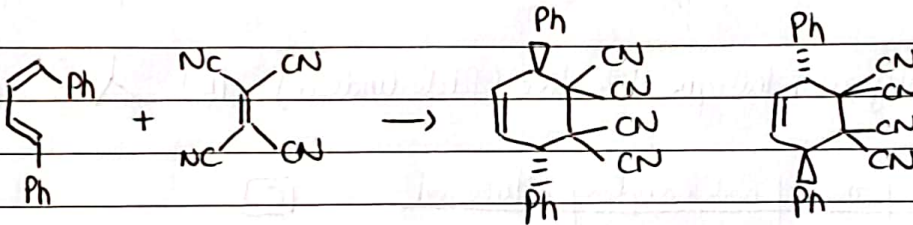
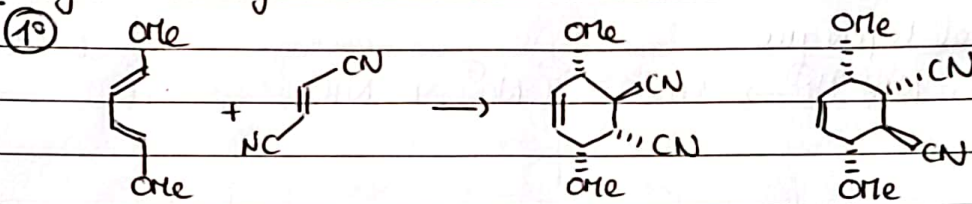
→  $6e^- \pi$  à placer donc la BV est  $\Psi_4$   $\oplus$  développée sur  $\Psi_4$  puis  $\Psi_2$  : C<sub>4</sub> et C<sub>2</sub> sites électrophiles

(8°) si la réaction est sous contrôle orbitalaire, le nucléophile  $R_1GX$  réagit sur C<sub>1</sub> et le produit formé est

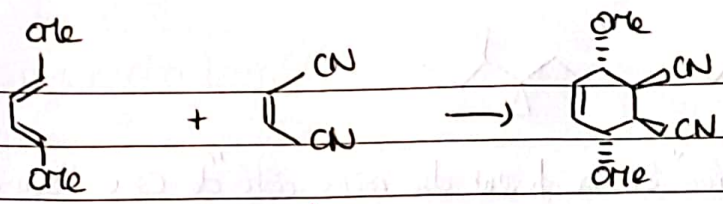


La formation préférentielle de I peut être justifiée par un contrôle de charge mais pas un contrôle orbitalaire.

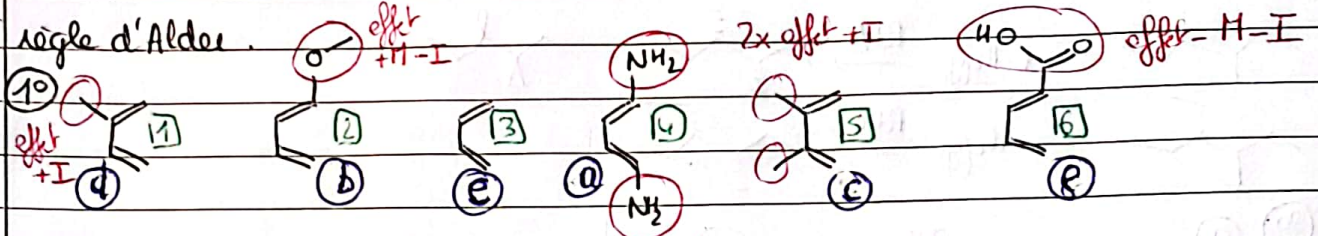
ex 14 synthèse de cycles carbonés.







ex15 règle d'Alder

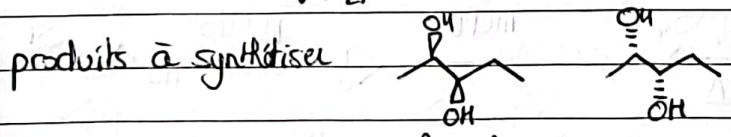
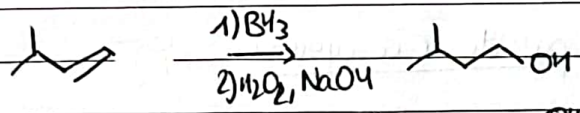
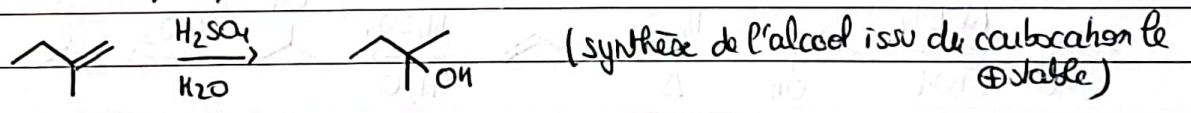
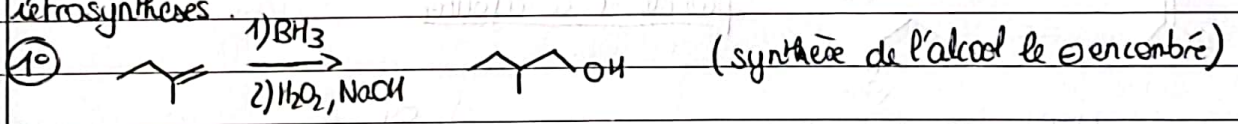


l'eff<sup>+</sup> mésomère étant  $\oplus$  important que l'eff<sup>-</sup> inductif  $\ominus$  d'après la règle d'Alder, la réaction est d'autant  $\oplus$  rapide que le diène est enrichi en e<sup>-</sup>.

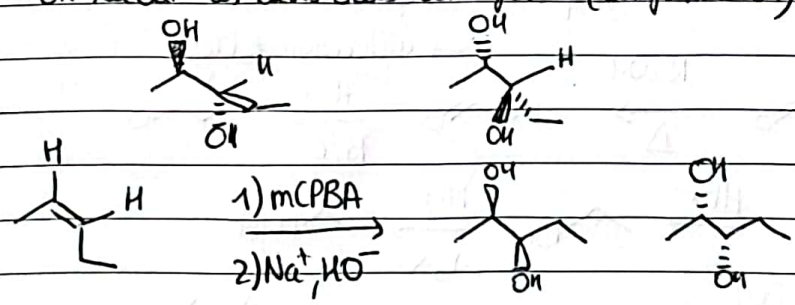
→ d'où le classement (en bleu) par ordre décroissant de réactivité.

- ② le diène réagit par sa HO (sauf en cas de DA avec demande inverse)
  - le  $\oplus$  réactif est celui dont la HO est la  $\oplus$  haute en énergie ( $\Delta$  et  $\beta < 0$ )
  - $E_4 > E_2 > E_5 > E_1 > E_3 > E_6$
  - en retrouve bien le classement donné en ①<sup>o</sup>

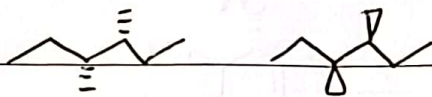
ex16 rétro-synthèses



↳ séquence époxydation  $\oplus$  hydrolyse basique  $\Rightarrow$  synthèse de diol anti en réécrit les diols sous cette forme (conformation)



produits à synthétiser



↳ Hydrogénation des alcènes: les 2H se fixent du même côté de C=C "syn-addition"

