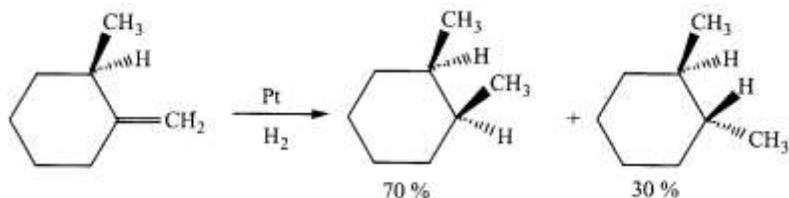


Exercice 1 : quelle est la structure (stéréochimie comprise) des produits des réactions suivantes :

- 1- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$, H_2O , H_2SO_4
- 2- (E)-3-méthylpent-2-ène, H_2O , H_2SO_4
- 3- (E)-3-méthylpent-2-ène, BH_3 , THF puis H_2O_2 , OH^-
- 4- (E)-3-méthylpent-2-ène, H_2 , Ni de Raney
- 5- 2-méthyl-1-phényl-prop-1-ène, H_2O , H_2SO_4
- 6- (Z)-3-méthylpent-2-ène, mCPBA puis H_2O , HO^-
- 7- (3Z)-hex-3-ène, H_2 , $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$

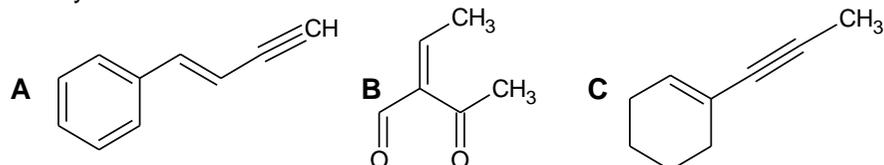
Exercice 2 :

A/ a. Expliquer la stéréochimie observée lors de la réaction ci-dessous :



b. Quel seul produit obtient-on lors de l'hydrogénation catalytique du 2,3-diméthylpent-1-ène (S) ?

B/ Quel est (ou quels sont) le(s) produit(s) obtenu(s) par hydrogénation des trois hydrocarbures suivants :



a/ si le catalyseur utilisé est le nickel de Raney, $P(\text{H}_2)=1\text{bar}$;

b/ si le catalyseur utilisé est le palladium de Lindlar, $P(\text{H}_2)=1\text{bar}$.

Exercice 3 :

1- On étudie les diols suivants :

- a- (2R,3S)-pentane-2,3-diol
- b- (1R,2S)-cyclohexane-1,2-diol

a) Dessiner ces molécules

b) Sont-elles chirales ?

c) Dénombrer leurs stéréoisomères de configuration respectif

2- Quel alcène permet de préparer ces diols par action du MCPBA suivie d'une hydrolyse basique.

Exercice 4 :

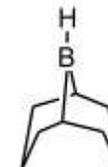
1. Quel sont les réactifs utilisés pour l'hydroboration suivi d'une oxydation ? Rappeler le mécanisme de la 1^{ère} étape sur un exemple de votre choix.

2. On utilise aussi pour réaliser l'hydroboration le 9-BBN dont la formule est représenté ci-contre.

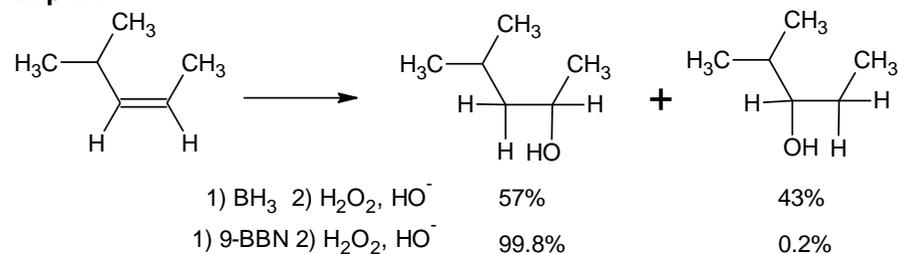
9-BBN ou 9-borabicyclo[3.3.1]nonane

Comment a-t-il été synthétisé à partir du borane ?

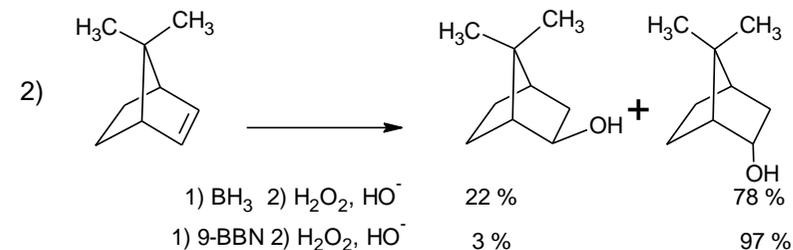
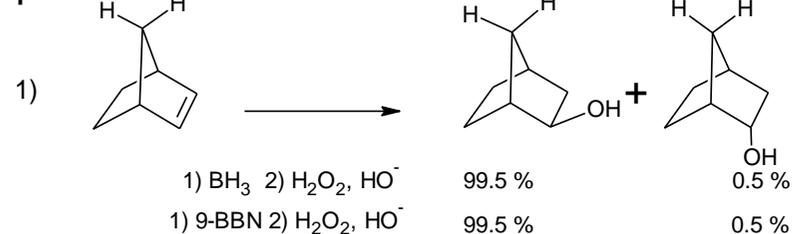
3. Expliquer son intérêt par rapport au borane en analysant les résultats expérimentaux suivants ?



Exp A :

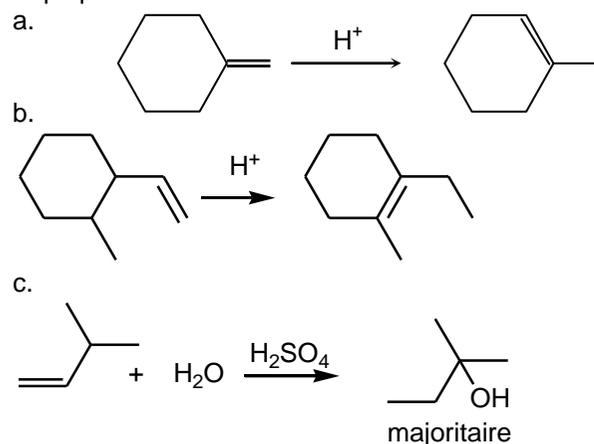


Exp B



Exercice 5 :

Expliquer les résultats ci-contre :



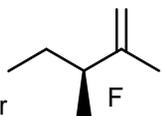
Exercice 6 :

Quel alcène forme un carbocation par addition de H⁺ qui va se réarranger. Justifier votre réponse en donnant tous les carbocations obtenus et leur transposition éventuelle.

- 1,6-dimethylcyclohexene
- 3-methylcyclohexene
- 1-methylcyclohexene
- 4-methylcyclohexene
- 1,2-dimethylcyclohexene

Exercice 7 :

On considère le composé F ci-contre :



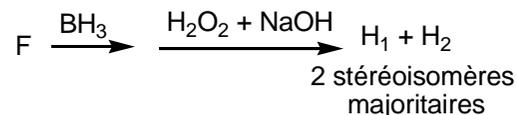
On étudie la réaction de F avec l'acide bromhydrique HBr

1.A. Par analogie à la réaction d'hydratation d'un alcène, imaginez un mécanisme. Il est inutile ici d'introduire H₂SO₄ car HBr est un acide fort qui cédera donc son proton.

Ecrire la formule semi-développée plane de G obtenu majoritairement

1.B. Donner la représentation de Cram du (ou des) stéréoisomère(s) de G formé(s) au cours de cette réaction.

On étudie la séquence suivante :



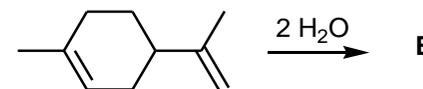
2.a. Quels sont les mécanismes et la stéréochimie de la première réaction avec BH₃.

2.b. Donner la représentation de Cram des stéréoisomères H₁ et H₂.

Le mélange de produits H₁ et H₂ est-il optiquement actif ?

Exercice 8 : Addition de H₂O sur le limonène.

1- L'addition de deux molécules de H₂O sur le limonène **A**, terpène, extrait du citron, conduit à un composé majoritaire **B** :



a. Le limonène est-il une molécule chirale ? Si oui, indiquer le ou les centres d'asymétrie de la molécule. Dessiner le stéréoisomère R.

b. Donner la formule 2D du composé B, en justifiant la régiosélectivité.

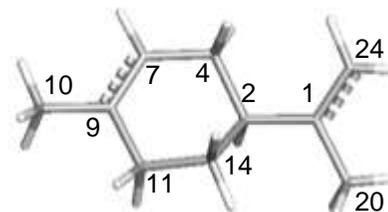
c. **B** est-elle une molécule chirale ? A combien d'isomères (hors conformères) cette réaction pourrait-elle conduire ? Expliciter votre réponse.

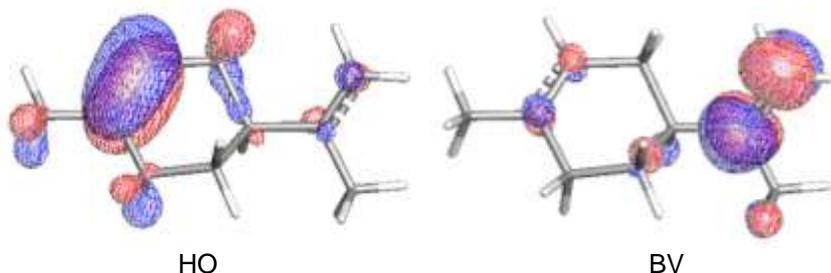
2- On se place cette fois dans des proportions stœchiométriques. Donner le produit majoritaire

- a. Sous contrôle stérique
- b. Sous contrôle de charge
- c. Sous contrôle frontalier

Données :

OF du limonène :



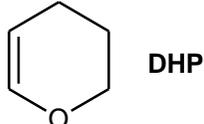


Charges de Mulliken

N°C	1	2	4	7	9	10	11	14	20	24
charge	0.18	0.0	0.01	-0.10	0.11	-0.11	-0.04	0.02	-0.12	-0.23

Exercice 9 : Fonction de protection

Le dihydropyrane (DHP) est utilisé en synthèse pour protéger les fonctions alcools par réaction en milieu acide.



1. Montrer que le DHP possède 3 sites de protonation. Ecrire la structure des intermédiaires ainsi formés et indiquer en justifiant l'intermédiaire le plus stable.
2. Par action du méthanol en excès dans l'éther anhydre en présence d'APTS, le DHP est transformé en composé **A** de formule brute $C_6H_{12}O_2$. Le spectre RMN 1H de **A** présente entre autres un singulet à 3,4 ppm intégrant pour 3 protons et à 4,5 ppm un triplet intégrant pour un proton. Identifier **A** en proposant un mécanisme pour expliquer sa formation.
3. Quelle est la fonction créée?
4. Proposer des conditions expérimentales pour réaliser la déprotection? Quels sont les produits obtenus lors de la déprotection ?
5. Proposer deux réactifs actifs sur un alcool et inertes sur l'espèce protégée.

Exercice 10 : détermination de structure

Un alcool **A** de formule $C_{11}H_{16}O$. **A** ne réagit pas avec H_2 en présence de nickel dans des conditions douces, mais réagit avec 3 équivalent de H_2 sous une pression de 120 bar. **A** est déshydraté en 2 isomères **B** majoritaire et **C**. **B** et **C** sont traités selon une oxydation de Lemieux Johnson. **B** (resp **C**) est

oxydé en 2 carbonyles **D** et **E** (resp. **F** et **G**) dont les spectres R.M.N. sont donnés ci-dessous (tous les signaux sont représentés).

- 1) Quelle information peut-on tirer de la formule brute
- 2) Quelles informations peut-on tirer des expériences d'hydrogénation catalytique ?
- 3) En vous aidant du document suivant, trouver les structures de **D**, **E**, **F** et **G**.

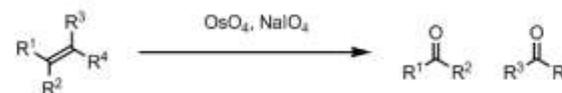
Document :

http://dlecorgnechimie.fr/wp-content/uploads/2014/06/DOCCO_PC3_redoxenchimie.pdf

5.3.1. Bilan général de l'oxydation de Lemieux-Johnson (1956)

Dans ce cas, la **double liaison C=C est rompue** et l'on obtient deux composés carbonyles : cétones et/ou aldéhydes.

L'aldéhyde peut être obtenu, mais sans contrôle de la température et de la durée, il peut être oxydé en en acide carboxylique.



L'oxydation de **Lemieux-Johnson** met en jeu OsO_4 en quantité catalytique. Le co-catalyseur utilisé est le periodate de sodium $NaIO_4$. Les ions periodate ont un double rôle :

- Permettre l'oxydation du diol en composé carbonylé
- Permettre la régénération du catalyseur par oxydation du réducteur H_2OsO_4 formé

- 4) En déduire les structures de **B** et **C**. Sont-elles déterminées sans ambiguïté ? Si non, donner toutes les possibilités.
- 5) En déduire la structure de **A**. Est-elle déterminée sans ambiguïté ? Si non, donner toutes les possibilités.
- 6) Justifier la formation majoritaire de **B** lors de la déshydratation de **A**.
- 7) Quelles différences notables présenteront les spectres IR des composés purs **A**, **B** et **D** ?

