

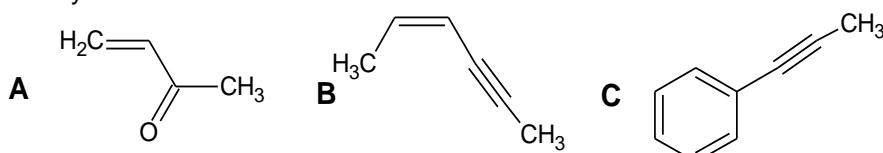
**Exercice 1 :** quelle est la structure (stéréochimie comprise) des produits des réactions suivantes :

- 1-  $\text{CH}_2=\text{CH-C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- 2- (E)-3-méthylpent-2-ène,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- 3- (E)-3-méthylpent-2-ène,  $\text{BH}_3$ , THF puis  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{OH}^-$
- 4- (E)-3-méthylpent-2-ène,  $\text{H}_2$ , Ni de Raney
- 5- 2-méthyl-1-phényl-prop-1-ène,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- 6- (E)-3-méthylpent-2-ène,  $\text{OsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$
- 7- (E)-3-méthylpent-2-ène,  $\text{OsO}_4$ ,  $\text{IO}_4^-$
- 8- (3Z)-hex-3-ène,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$

**Exercice 2 :**

1/ Quel est le produit de la réaction d'hydrogénéation du (Z)-but-2-ène, catalysée par le platine ? Représenter les étapes mécanistiques simplifiées permettant d'expliquer les caractéristiques stéréochimiques de cette réaction, que l'on précisera.

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

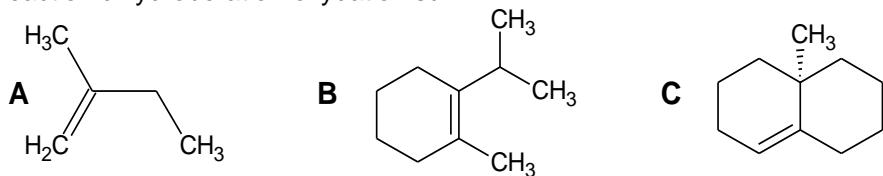


2.a/ si le catalyseur utilisé est le nickel de Raney,  $\text{P}(\text{H}_2)=1\text{bar}$  ;

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

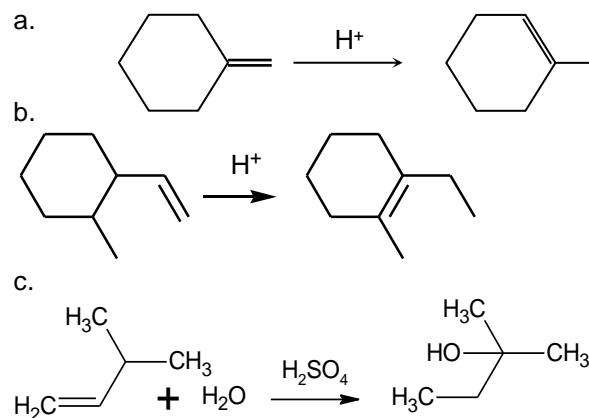
**Exercice 3 :**

Préciser la formule du (ou des) produit(s) majoritaire(s) obtenu(s) lors de la réaction d'hydroboration-oxydation sur :



**Exercice 4 :**

Expliquer les résultats ci-contre :



**Exercice 5 : Dihydroxylation**

On traite le but-2-ène (dont la stéréochimie Z ou E est inconnue) par l'enchaînement mCPBA puis hydrolyse en milieu basique. On observe la formation d'un mélange racémique (2R,3R) et (2S,3S).

1. Réalise-t-on une dihydroxylation syn ou anti ?
2. Donner la représentation de Cram des deux diols obtenus (en choisissant la conformation où les groupes OH sont en syn ou anti selon la réponse à la question précédente). Représenter ces diols en projection de Newman.
3. En déduire la configuration du but-2-ène de départ.
4. Quels produits seraient obtenus à partir de l'alcène diastéréoisomère ? Comment qualifie-t-on cette réaction ?

**Exercice 6 :**

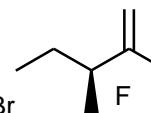
Quel alcène forme un carbocation par addition de  $\text{H}^+$  qui va se réarranger. Justifier votre réponse en donnant tous les carbocations obtenus et leur transposition éventuelle.

- 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  $\text{HBr}$



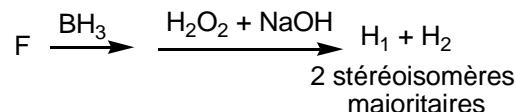
## TD Chap O-3 : Addition sur les hydrocarbures insaturés

1.A. Par analogie à la réaction d'hydratation d'un alcène, imaginez un mécanisme. Il est inutile ici d'introduire  $\text{H}_2\text{SO}_4$  car  $\text{HBr}$  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 :

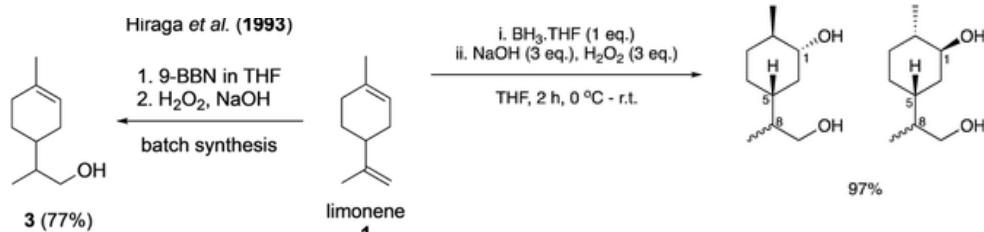


2.a. Quels sont les mécanismes et la stéréochimie de la première réaction avec  $\text{BH}_3$ .

2.b. Donner la représentation de Cram des stéréoisomères  $\text{H}_1$  et  $\text{H}_2$ .

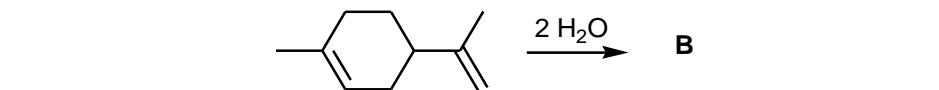
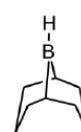
Le mélange de produits  $\text{H}_1$  et  $\text{H}_2$  est-il optiquement actif ?

### Exercice 8 :



On effectue l'hydroboration du limonène **1** représenté ci-dessous :

- Quelle est la relation entre **2a** et **2b**. Le mélange obtenu est-il optiquement actif ?
- Quel(s) type(s) de sélectivité illustre cette réaction ?
- On utilise aussi pour réaliser l'hydroboration le 9-BBN dont la formule est représenté ci-dessous. Quel est son intérêt par rapport au borane ?
- Proposer une synthèse du 9-BBN à partir du borane 9-BBN ou 9-borabicyclo[3.3.1]nonane



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.

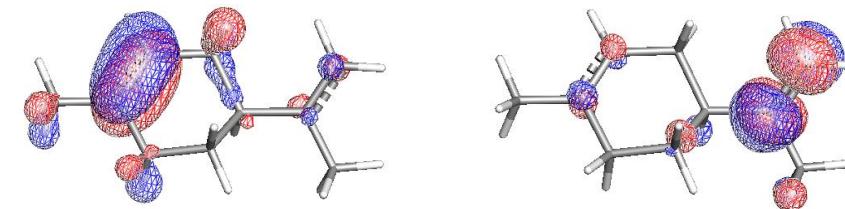
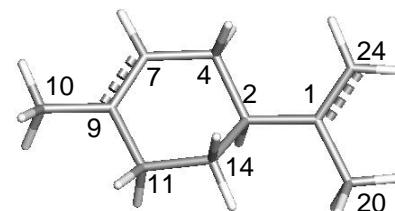
c. **B** est-elle une molécule chirale ? A combien d'isomères (hors conformères) cette réaction pourrait-elle conduire ? Expliciter votre réponse.

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

- Sous contrôle stérique
- Sous contrôle de charge
- Sous contrôle frontalier

### Données :

OF du limonène :



### Charges de Mulliken

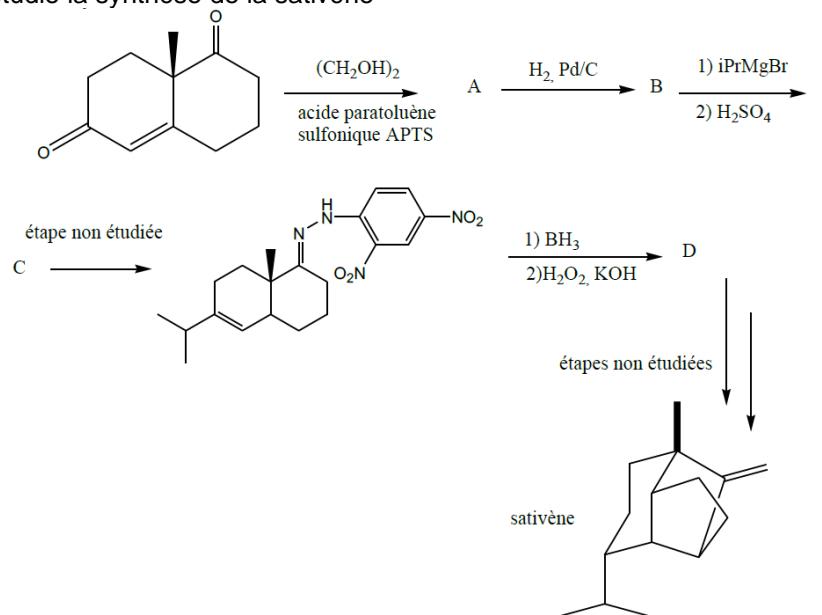
N°C	1	2	4	7	9	10	11	14	20	24
charge	0.18	0.0	0.01	-0.10	0.11	-0.11	-0.04	0.02	-0.12	-0.23

### Exercice 9 : Addition de $\text{H}_2\text{O}$ sur le limonène.

1- L'addition de deux molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  sur le limonène **A**, terpène, extrait du citron, conduit à un composé majoritaire **B** :

**Exercice 10 :**

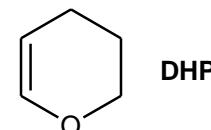
On étudie la synthèse de la sativène



- 1) Indiquer la nature du composé **A** et son mécanisme de formation. A quoi va servir cette étape ?
- 2) Donner la structure du composé **B**. De quel type de catalyseur s'agit-il ? Quelle autre alternative a-t-on pour cette réaction ?
- 3) Donner la structure du composé **C** et son mécanisme de formation. Quel solvant peut-on utiliser ? Quelles sont les précautions à prendre pour cette synthèse ?
- 4) Indiquer la nature du composé **D** (composé de 2 stéréoisomères **D**<sub>1</sub> et **D**<sub>2</sub>) quelle est la relation entre **D**<sub>1</sub> et **D**<sub>2</sub>. Le mélange produit est-il optiquement actif ? Donner le mécanisme de la 1iere étape de sa formation. On commentera la régiosélectivité et la diastéréospécificité de la réaction.
- 5) La molécule de Sativène est-elle chirale ? Si oui, identifier ses carbones asymétriques.
- 6) Quels hydrogènes peuvent être mis en évidence facilement en RMN ?
- 7) proposer une synthèse du réactif de départ à partir de cyclohexan-(1,3)dione et de composés de 3 C au plus. Vous avez le droit à tous les composés minéraux et les solvants. Aucun mécanisme n'est demandé.

**Exercice 11 : Fonction de protection**

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



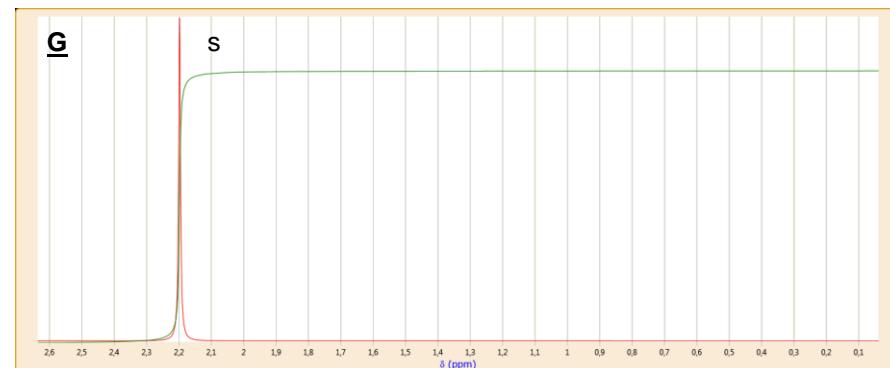
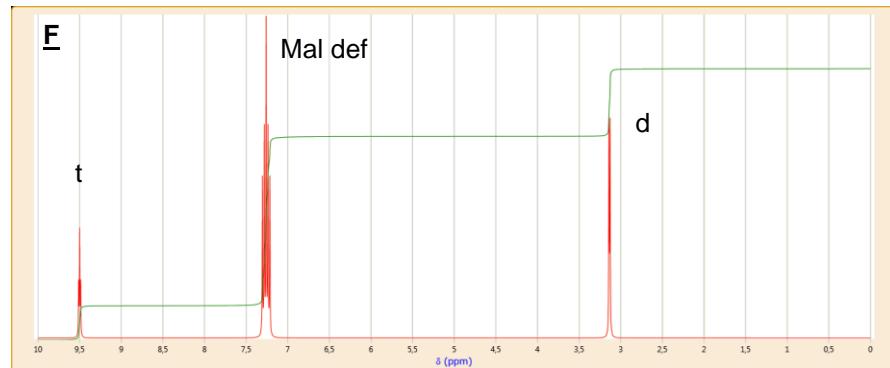
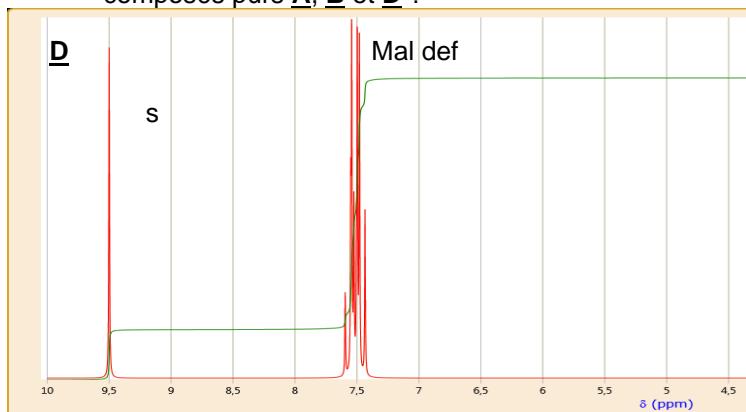
1. Montrer que le DHP possède 3 sites de protonation. Ecrire la structure des intermédiaires ainsi formés et indiquer en justifiant l'intermédiaire le plus stable.
2. Par action du méthanol en excès dans l'éther anhydre en présence d'APTS, le DHP est transformé en composé **A** de formule brute C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Le spectre RMN <sup>1</sup>H de **A** présente entre autres un singulette 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 12 : détermination de structure**

Un alcool **A** de formule C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O. **A** ne réagit pas avec H<sub>2</sub> en présence de nickel dans des conditions douces, mais réagit avec 3 équivalent de H<sub>2</sub> 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'hydrogénéation catalytique ?
- 3) En vous aidant du document ci-après trouver les structures de **D**, **E**, **F** et **G**.
- 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** ?

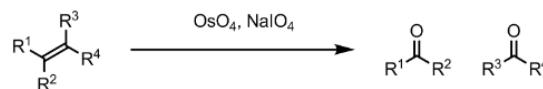


Document : [http://dlecorgnechimie.fr/wp-content/uploads/2014/06/DOCCO\\_PC3\\_redoxenchemie.pdf](http://dlecorgnechimie.fr/wp-content/uploads/2014/06/DOCCO_PC3_redoxenchemie.pdf)

#### 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 carbonylés : cétones et/ou aldéhydes.

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



L'oxydation de Lemieux-Johnson met en jeu OsO<sub>4</sub> en quantité catalytique. Le co-catalyseur utilisé est le periodate de sodium NaIO<sub>4</sub>. 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<sub>2</sub>OsO<sub>4</sub> formé