



TD – Conversion des alcènes + Oxydo-réduction en chimie organique

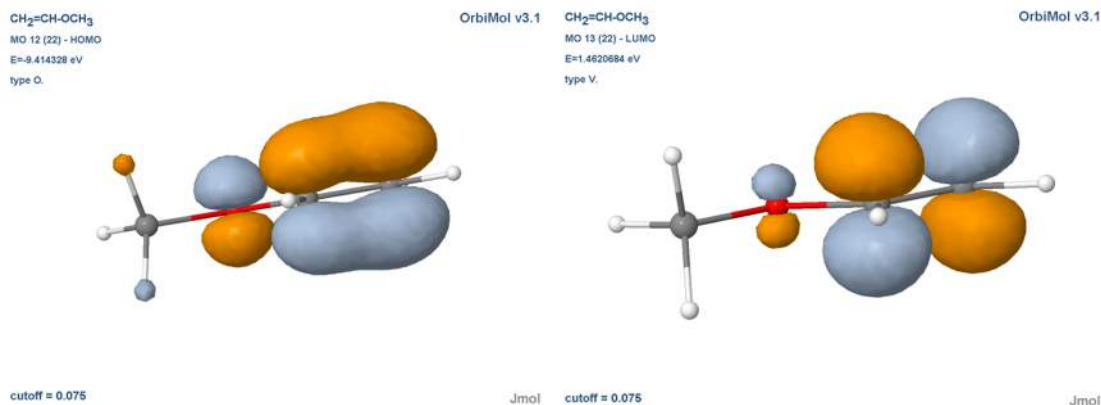
Vérification du cours

1. Hydratation de dérivés éthyléniques

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

- Ethène
- Propène
- Méthoxyéthène
- Nitroéthène ( $H_2C=CH-NO_2$ )
- Prop-2-ènenitrile ( $H_2C=CH-CN$ )

1. Rappeler le mécanisme de la réaction sur l'exemple du méthoxyéthène. Quel est le produit majoritaire ? Rappeler les étapes du raisonnement permettant de l'identifier.
2. Les orbitales frontalières du méthoxyéthène sont reproduites ci-après. L'approche orbitalaire prévoit-elle le même produit final majoritaire ?

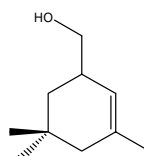


3. Sans réécrire le mécanisme, prévoir le produit majoritaire pour les autres dérivés éthyléniques.
4. A partir des énergies des orbitales frontalières des dérivés éthyléniques, prévoir celui qui réagit le plus rapidement. Est-il possible de comprendre cette série à partir des effets électroniques des groupements ?

	Ethène	Propène	Méthoxyéthène	Nitroéthène	Prop-2-ènenitrile
HO (eV)	-10,6	-10,0	-9,41	-11,9	-10,9
BV (eV)	1,44	1,35	1,46	-0,90	0,050

2. Hydroboration/Oxydation

On effectue l'hydroboration d'un mélange racémique de l'alcool représenté ci-dessous :

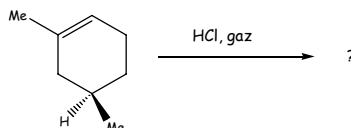


Cette hydroboration est totalement régiosélective et stéréosélective, elle est suivie d'une oxydation par le peroxyde d'hydrogène en milieu basique pour conduire à un mélange de stéréoisomères de configuration.

1. Quel est le réactif utilisé pour l'hydroboration ? Rappeler le mécanisme sur un exemple de votre choix.
2. Représenter la formule topologique plane du produit, puis les différents stéréoisomères obtenus. Sont-ils chiraux ? Le mélange obtenu est-il optiquement actif ?

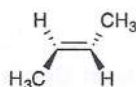
### 3. Additions électrophiles sur un dérivé éthylénique chiral

1. Par analogie avec la réaction d'hydratation en milieu acide, proposer un mécanisme pour l'action du chlorure d'hydrogène HCl sur l'éthène.
2. Si le chlorure d'hydrogène est mis à réagir avec l'alcène ci-dessous, quel produit peut-on espérer former majoritairement ? Combien de stéréoisomères forme-t-on ? Les représenter. Par quelle relation de stéréoisomérisation sont-ils liés ?



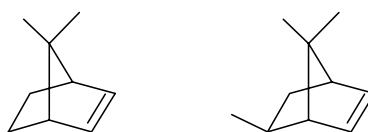
### 4. Autour de l'époxydation

1. Proposer une méthode de synthèse d'un époxyde à partir de l'alcène suivant :

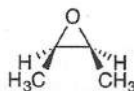


Combien de stéréoisomères obtient-on ? En quelles proportions ? Que dire de l'activité optique du mélange final ?

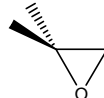
2. Mêmes questions dans le cas de l'alcène suivant :



3. On considère l'époxyde suivant :



- a) Par hydrolyse de cet époxyde on obtient un diol : proposer un mécanisme pour cette hydrolyse en milieu basique, en précisant la stéréochimie du produit obtenu.
- b) En RMN du proton, combien de signaux obtiendrait-on pour cet époxyde ? Préciser leur multiplicité.
- c) Que donne l'action du méthanolate de sodium sur l'époxyde ?

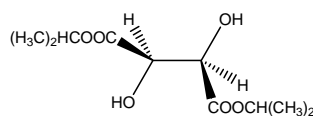


### 5. Epoxydation de Sharpless

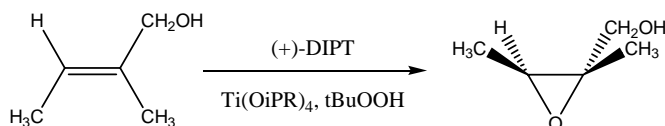
Sharpless a été récompensé en 2001 par le prix Nobel pour sa méthode d'obtention d'époxydes chiraux. Sa découverte permet l'accès à de nombreux intermédiaires chiraux pour la synthèse asymétrique.

La synthèse a été réalisée à partir d'un alcool allylique en présence d'un complexe chiral à base de titane. Ce complexe fait intervenir, selon les cas, le (+) ou le (-)-tartrate de diisopropyle, que l'on notera respectivement (+)-DIPT ou (-)-DIPT.

- a) Quelle est la signification de (+) ou (-) ?
- b) La représentation spatiale du (+)-DIPT est donnée ci-dessous. Donner la configuration des carbones asymétriques.



Le schéma ci-dessous illustre une conversion d'alcène réalisée avec la méthode de Sharpless :



Le rendement est de 75 % et l'excès énantiomérique de 94 %.

c) Quel est l'oxydant de la réaction de Sharpless ? Écrire l'équation de la réaction.

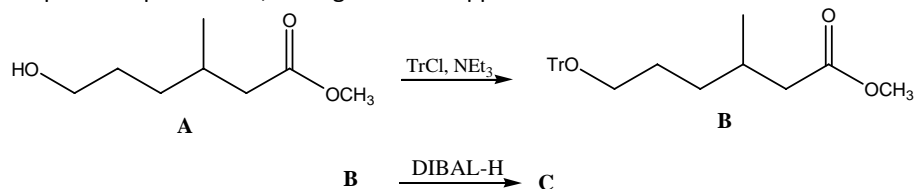
d) A partir de la définition de l'excès énantiomérique, déterminer les proportions relatives des deux énantiomères. Que vaudrait l'excès énantiomérique dans le cas d'une époxydation par le m-CPBA ?

$$ee = 100 \times \frac{|n_+ - n_-|}{n_+ + n_-}$$

( $n_i$  représente la quantité de matière respective de chaque énantiomère)

## 6. Synthèse utilisant le DIBAL-H

Le composé **A**, mis en solution dans la triéthylamine  $\text{NEt}_3$ , en présence de chlorure de triphénylméthane ou chlorure de trityle  $\text{TrCl}$ , conduit à **B** représenté ci-dessous. L'hydru de diisobutylaluminium ou DIBAL-H, est un réducteur du groupe ester. Le composé **C** obtenu par action du DIBAL-H sur **B** présente en spectroscopie IR, une bande intense vers  $1720 \text{ cm}^{-1}$  et, en spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ , un singulet vers 10 ppm.



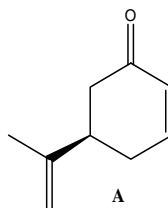
a) Proposer une explication à l'obtention de **B**.

b) Identifier **C**.

c) Quelle peut être l'utilité de la première étape ?

## 7. Epoxydation sélective

Pour époxyder une liaison double  $\text{C}=\text{C}$ , il est possible soit de faire réagir l'acide méta-chloroperbenzoïque (m-CPBA), qui est un réactif électrophile vis-à-vis des liaisons doubles  $\text{C}=\text{C}$ , ou le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  en milieu basique qui agit en tant que nucléophile avec les doubles liaisons  $\text{C}=\text{C}$ . Ces réactions sont supposées sous contrôle frontalier.



1. A partir des énergies des orbitales frontalières fournies à la fin de l'énoncé, identifier le produit majoritaire à basse température si l'on fait réagir le composé **A** avec :

- un équivalent de peroxyde d'hydrogène (en milieu basique),
- un équivalent de m-CPBA.

2. Dans les deux cas, que risque-t-il de se passer si l'on travaille à une température plus élevée ?

Données :  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux constantes d'énergies négatives.

	HO	BV
	$\alpha + 0,69 \beta$	$\alpha - 1,17 \beta$
	$\alpha + 0,87 \beta$	$\alpha - 0,50 \beta$

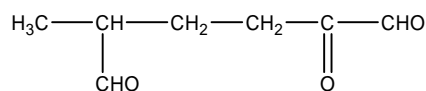
## 8. Analyse par hydrogénation et coupure oxydante

Soit un composé de formule brute  $C_{10}H_{16}$  (noté **A**).

1) Quel est son nombre d'insaturations ? Citer quelques fonctions possibles.

2) Sachant que

- Le spectre IR de **A** ne présente pas de bande vers  $3300\text{ cm}^{-1}$ .
- Une mole de **A** absorbe deux moles de  $H_2$  par hydrogénation catalytique sur platine,
- Une mole de **A** traitée par une solution contenant l'ion periodate  $IO_4^-$  et une quantité catalytique de tétraoxyde d'osmium  $OsO_4$  à une mole de propanone et une mole du produit suivant :



Donner les deux formules semi-développées possibles de **A**, en expliquant les diverses étapes du raisonnement.

## 9. Analyse par hydrogénation et coupure oxydante

On considère un composé **A** de formule brute  $C_8H_{12}$ . Une oxydation de Lemieux-Johnson fournit **A'** et **A''** (formule brute  $C_4H_6O_2$ ). Les spectres RMN  $^1H$  des composés **A'** et **A''** contiennent entre autres signaux :

Spectre RMN de **A'** :

- un doublet (3 H) ;
- un doublet de quadruplets (1 H) ;
- un doublet (2 H),  $\delta = 9,8$  ppm.

Spectre RMN de **A''** :

- un singulet (3 H) ;
- un doublet (2 H) ;
- un triplet (1 H),  $\delta = 9,7$  ppm.

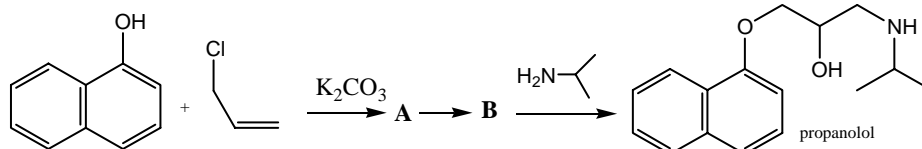
On précise que les molécules **A'** et **A''** ne sont pas optiquement actives. La molécule **A** possède un carbone stéréogène de descripteur stéréochimique **S**.

1. Identifier les molécules. **A**, **A'** et **A''**.
2. La molécule **A** subit l'addition d'un équivalent de dihydrogène en présence de nickel solide.
  - a. Rappeler le mécanisme de la réaction.
  - b. En supposant un contrôle stérique de la réaction, écrire la structure du produit **B** formé.
3. **B** subit l'action du tétraoxyde d'osmium en présence de  $K_3Fe(CN)_6$ ,  $K_2CO_3$  dans un mélange eau-tertiobutanol. Décrire la formule du ou des produits formés en précisant leur stéréochimie. Le mélange obtenu a-t-il une activité optique ?

## Exercices pour approfondir

### 10. Synthèse d'un $\beta$ -bloquant

Le propanolol est un  $\beta$ -bloquant préparé selon l'enchaînement de réaction suivant :



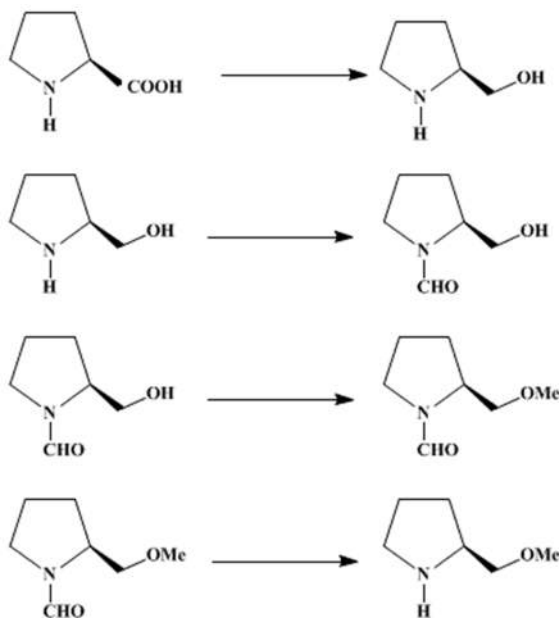
Identifier les espèces intermédiaires **A** et **B**.

## 11. Analyse d'une stratégie de synthèse

1. Proposer une réaction ou une séquence de réactions permettant d'effectuer la conversion suivante :



2. Analyser la stratégie retenue ci-après et commenter les éventuelles différences avec votre réponse à la question précédente.

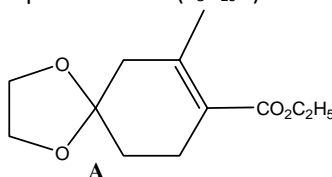


3. Proposer des réactifs pour chacune des étapes de la synthèse précédente.

## 12. Formation d'une molécule conjuguée

L'espèce **A** représentée ci-dessous subit la séquence de réactions suivantes :

- Réduction par un excès de  $\text{LiAlH}_4$  dans l'éther anhydre pour donner **B** ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ )
- Déprotection de **B** en **C**
- Déshydratation de **C** en milieu acide pour donner **D** ( $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ ).



Le spectre infrarouge de **D** présente une bande intense à  $1\,680\text{ cm}^{-1}$  et mais aucune bande au-delà de  $3\,000\text{ cm}^{-1}$ .

En RMN  $^1\text{H}$ , on observe en particulier un pic à 5,4 ppm intégrant pour 2H, un pic à 5,9 ppm intégrant pour 1H et un singulet à 2,1 ppm intégrant pour 3 H.

- Donner les structures de **B** et **C**.
- Montrer que les données sont compatibles avec la formation d'une diénone conjuguée **D** dont la structure sera précisée.
- Proposer un mécanisme pour la formation de **C**.
- Auriez-vous protégé le groupe carbonyle sous forme d'acétal ?