



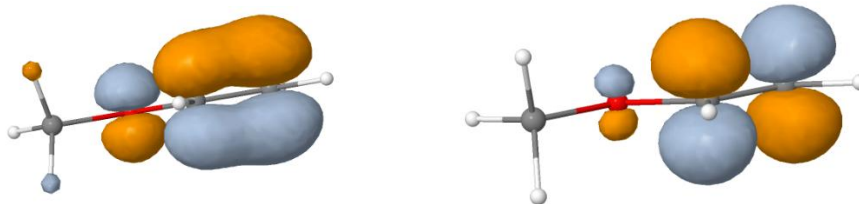
D4 – Réactions de la double liaison C=C

1. Hydratation de dérivés éthyléniques (*)

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

- Ethène
- Propène
- Méthoxyéthène
- Nitroéthène ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{NO}_2$)
- Prop-2-ènenitrile ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$)

1. Rappeler le mécanisme de la réaction sur l'exemple du méthoxyéthène. Identifier le produit majoritaire. Rappeler les étapes du raisonnement permettant de l'identifier.
2. Les orbitales frontalières du méthoxyéthène sont reproduites ci-après (HO à gauche et BV à droite). Identifier le produit majoritaire prévu par le modèle orbitalaire.

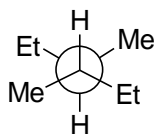


3. Sans réécrire le mécanisme, prévoir le produit majoritaire pour les autres dérivés éthyléniques.
4. À partir des énergies des orbitales frontalières des dérivés éthyléniques, prévoir celui qui réagit le plus rapidement. Le modèle classique utilisant les effets électroniques des substituants conduit-il aux mêmes résultats ?

	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. Hydrogénation de dérivés éthyléniques (*)

1. Représenter l'alcène qui par hydrogénation sur platine conduit à l'alcane dont la représentation de Newman et donnée ci-dessous. Indiquer si cette transformation conduirait exclusivement au stéréoisomère représenté. Dans le cas contraire, représenter le(s) autre(s) stéréoisomère(s) formé(s).



2. Représenter les structures tridimensionnelles des stéréoisomères majoritaires formés par monohydrogénation en catalyse hétérogène sous 1 bar des espèces chimiques représentées ci-dessous :

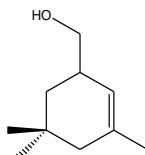


L'hydrogénation catalytique du (4S)-(E)-3,4-diméthylhex-2-ène conduit à un mélange de deux isomères **A** et **B**.

- Préciser les formules topologiques de **A** et **B** en expliquant leur formation. Préciser les descripteurs stéréochimiques des centres stéréogènes. Nommer leur relation de stéréochimie. Justifier si les deux stéréoisomères sont formés en quantités identiques.
- Représenter ces stéréoisomères en projection de Newman selon l'axe de liaison (3,4).

3. Séquence Hydroboration/Oxydation (*)

On effectue l'hydroboration d'un mélange racémique de l'alcool représenté ci-dessous. Elle est suivie d'une oxydation par le peroxyde d'hydrogène en milieu basique pour conduire à un mélange de stéréoisomères de configuration.

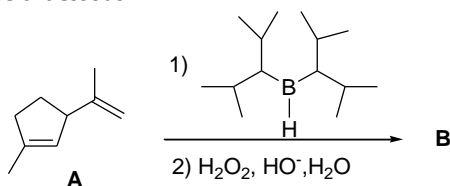


- Rappeler le réactif utilisé pour l'hydroboration. Rappeler les caractéristiques stéréochimiques de la transformation et son mécanisme réactionnel sur un exemple de votre choix.
- Représenter la formule topologique plane du produit de la séquence hydroboration/oxydation, puis les différents stéréoisomères obtenus. Sont-ils chiraux ? Le mélange obtenu est-il optiquement actif ?

On souhaite former quatre alcools : pentan-2-ol, 2-méthylpentan-2-ol, (1S,2R)-2-méthylcyclohexanol et 1-méthylcyclohexanol.

- Préciser si ces alcools peuvent être formés par une séquence hydroboration puis hydrolyse basique en présence de peroxyde d'hydrogène. Le cas échéant, indiquer quel dérivé éthylénique utiliser. Si la séquence n'est pas adaptée, proposer une méthode de synthèse alternative en précisant les conditions opératoires retenues.

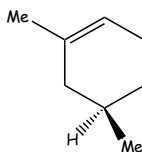
On considère la transformation représentée ci-dessous.



- Indiquer l'intérêt d'utiliser cet alkylborane plutôt que le borane BH_3 . Donner une représentation plane de l'espèce **B**.

4. Additions électrophiles sur un dérivé éthylénique chiral (*)

1. Par analogie avec la réaction d'hydratation en milieu acide, sur un exemple adapté, illustrer les caractéristiques de l'action du chlorure d'hydrogène HCl sur un dérivé éthylénique. Proposer un mécanisme réactionnel.
2. Si le chlorure d'hydrogène est mis à réagir avec l'alcène ci-dessous, identifier le régioisomère majoritaire et les stéréoisomères formés. Les représenter et caractériser les relations de stéréoisomérisie les liant.



5. Autour de l'époxydation (*)

1. Proposer une méthode de synthèse d'époxyde à partir de (E)-but-2-ène. Illustrer ses caractéristiques stéréochimiques.
2. Justifier l'utilisation d'hydrogénocarbonate lors de l'utilisation d'un acide peroxyacétylique pour transformer un dérivé éthylénique.
3. Représenter les stéréoisomères de configuration formés à partir des alcènes suivants. Indiquer lesquels sont chiraux.



On considère désormais l'époxyde suivant :



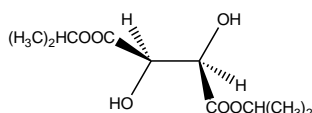
4. En spectroscopie de RMN du proton, combien de signaux présenterait le spectre de cet époxyde ? Préciser leur multiplicité.
5. Représenter les stéréoisomères formés par hydrolyse de l'époxyde en conditions basiques. Proposer un mécanisme réactionnel.
6. Représenter la formule plane du produit formé par action du méthanolate de sodium sur l'époxyde.

6. Époxydation de Sharpless (*)

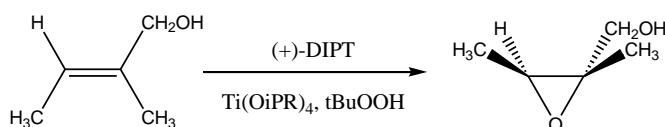
Sharpless a été récompensé en 2001 par le prix Nobel pour sa méthode de préparation stéréosélective d'époxydes. Sa découverte permet l'accès à de nombreux intermédiaires chiraux pour la synthèse asymétrique.

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.

1. Rappeler la signification de (+) ou (-) ?
2. 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 %.

3. Identifier l'oxydant de la réaction de Sharpless. Écrire l'équation de la réaction.

- Déterminer les proportions relatives des deux énantiomères dans le mélange final.
- Que vaudrait l'excès énantiomérique dans le cas d'une époxydation par le m-CPBA ?
- Représenter le produit majoritaire formé par traitement de l'époxyde en milieu basique aqueux.

7. Hydrogénation et oxydation d'un dérivé éthylénique (*)

On considère une espèce chimique **A** de formule brute C_8H_{12} . Une oxydation de Lemieux-Johnson fournit deux isomères **A'** et **A''** (formule brute $C_4H_6O_2$). Les spectres de RMN 1H des espèces **A'** et **A''** présentent entre autres les signaux :

Spectre RMN de l'espèce **A'** :

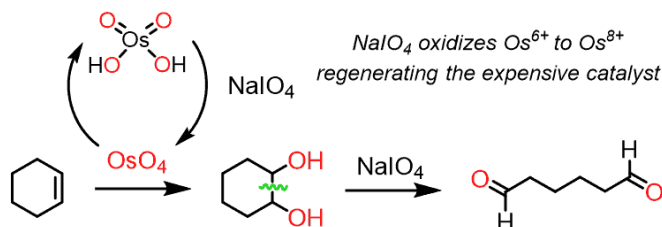
- un doublet (3 H) ;
- un doublet de quadruplets (1 H) ;
- un doublet (2 H), $\delta = 9,8$ ppm.

Spectre RMN de l'espèce **A''** :

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

On précise que les espèces **A'** et **A''** ne sont pas optiquement actives. L'entité chimique de **A** possède un carbone stéréogène de descripteur stéréochimique S.

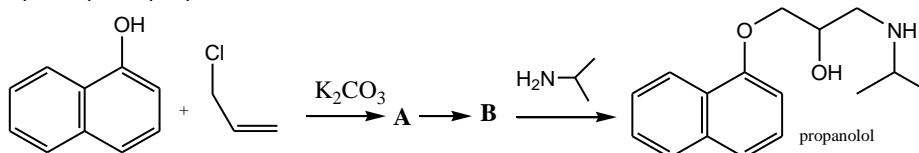
La séquence de Lemieux-Johnson est décrite ci-dessous :



- Identifier les espèces chimiques **A**, **A'** et **A''**.
- L'espèce **A** subit l'addition d'un équivalent de dihydrogène en présence de nickel solide.
 - Rappeler le mécanisme de la réaction. Rappeler ses caractéristiques stéréochimiques.
 - En supposant un contrôle stérique de la réaction, écrire la structure du produit **B** formé par monodihydrogénation.
- B** subit l'action du tétraoxyde d'osmium en présence de $K_3Fe(CN)_6$, K_2CO_3 dans un mélange eau-tertiobutanol. Sachant que cette méthode permet l'obtention de diols vicinaux par syn-addition, représenter les stéréoisomères formés par cette méthode. Comparer aux stéréoisomères formés par la séquence époxydation puis hydrolyse en conditions basiques.
- Montrer que les transformations étudiées aux questions 2 et 3 peuvent être décrites comme des transformations par oxydoréduction.

8. Séquence de transformations (*)

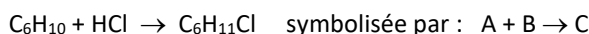
Le propanolol est un β -bloquant préparé selon l'enchaînement de réaction suivant :



Identifier les espèces **A** et **B**. Écrire les mécanismes réactionnels des étapes de formation de **A** et du propanolol.

9. Cinétique d'une hydrochloration (*)

Le chlorure d'hydrogène B s'additionne sur le cyclohexène A en donnant le chlorocyclohexane C selon la réaction d'équation :



- Par chromatographie en phase gazeuse, il est possible de déterminer à tout instant les proportions relatives du cyclohexène A et chlorocyclohexane C, et par conséquent d'étudier la cinétique de cette réaction.

Le tableau ci-dessous rassemble les diverses valeurs de la vitesse initiale v_0 mesurée en fonction des concentrations initiales a et b des réactifs A et B lors d'une série d'expériences effectuées à 25 °C.

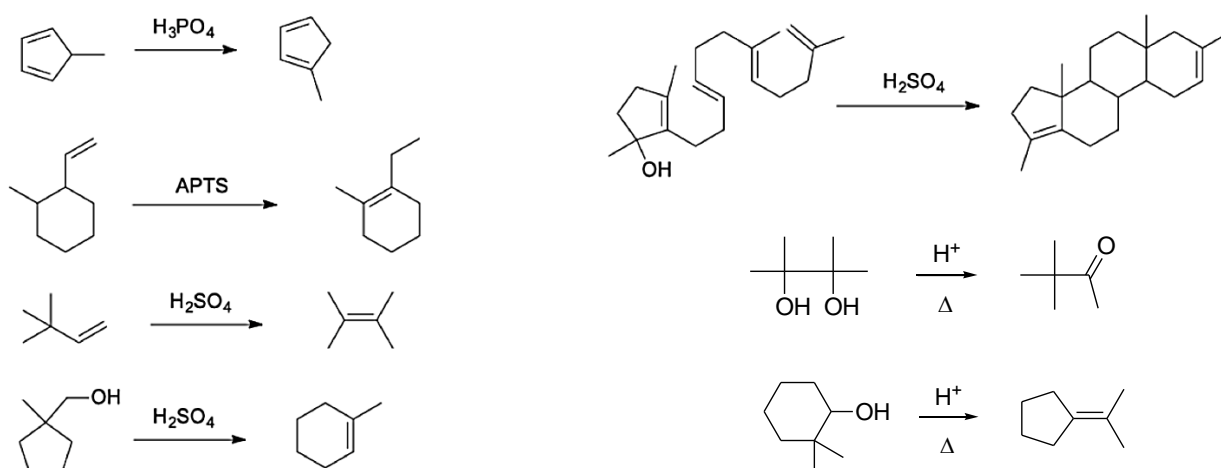
Expérience	1	2	3	4	5	6
a (/mol.L ⁻¹)	0,587	0,587	0,587	0,587	0,391	0,196
b (/mol.L ⁻¹)	0,294	0,336	0,410	0,560	0,560	0,560
10 ⁹ .v ₀ (/mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	30,8	40,2	59,8	111,6	74,3	37,2

Déterminer la loi de vitesse de la réaction et la valeur de la constante de vitesse à 25 °C.

- Étant donné un mélange équimoléculaire de cyclohexène A et de chlorure d'hydrogène B, déterminer l'expression du temps de demi-réaction. Calculer sa valeur à 25 °C pour une concentration initiale a = 0,587 mol.L⁻¹.

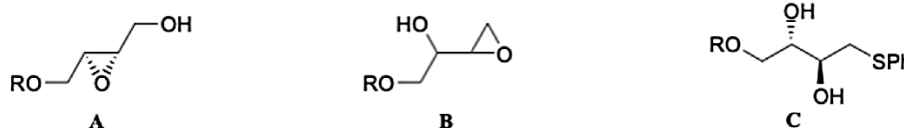
10. Proposition de mécanismes réactionnels (**)

Proposer des mécanismes réactionnels pour les transformations reproduites ci-dessous.



11. Transposition de Payne (**)

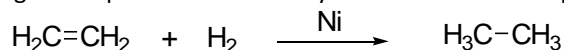
L'hydrolyse de l'espèce chimique A est réalisée en milieu basique, et en présence de PhS⁻, ion phénylthiolate. Le produit obtenu est l'espèce C. L'intermédiaire réactionnel B a été détecté.



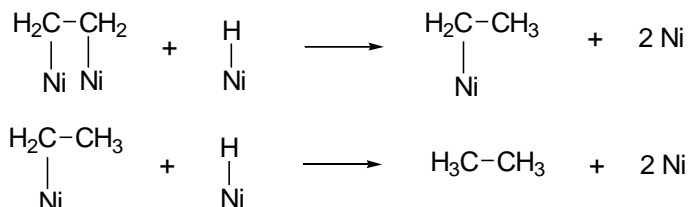
- Comparer la basicité de l'ion thiophénolate PhS⁻ et de l'ion cyclohexanethiolate C₆H₁₁S⁻. Justifier.
- Justifier la formation de l'intermédiaire B et préciser sa stéréochimie en écrivant un mécanisme réactionnel.
- Expliquer pourquoi NaOH suffit pour initier la réaction.
- Proposer un mécanisme réactionnel pour la formation de l'espèce C.

12. Hydrogénation par catalyse hétérogène (**)

1. L'éthène réagit avec le dihydrogène en présence d'un catalyseur à base de nickel pour conduire à de l'éthane.



- a. Définir ce que l'on entend par chimisorption. Écrire une équation de réaction pour la chimisorption de l'éthène et pour celle du dihydrogène sur le nickel.
- b. Sachant que les produits de la réaction entre l'éthène et un mélange de dihydrogène H_2 et de dideutérium D_2 comportent des éthanes de masse 30, 31 et 32 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Montrer que le mécanisme réactionnel suivant est compatible avec ce résultat (« Ni » représente des atomes de nickel à la surface du catalyseur solide) :



Montrer que ce mécanisme est compatible avec les résultats expérimentaux.

2. On réalise l'hydrogénation du 2,3-diméthylcyclohexène **A** et celle du 1,2-diméthylcyclohexène **B** en présence de platine comme catalyseur, sous une pression de 1 bar, à 25 °C.
- a. Les deux réactions conduisent à l'alcane **C**. Quel est son nom en nomenclature officielle ?
- b. Représenter tous les stéréoisomères pouvant exister pour le cycloalcane **C**. Désigner chacun d'eux, sans le représenter, selon la nomenclature de Cahn, Ingold et Prelog. Préciser le type de relation de stéréoisomérisie existant entre deux quelconques de ces isomères.
- c. L'hydrogénation de **A** fournit un mélange constitué à 77 % de **C cis** (*cis* signifie que les deux groupes méthyle sont orientés du même côté du plan moyen du cycle) et 23 % de **C trans** (*trans* signifie que les deux groupes méthyle sont orientés de part et d'autre du plan moyen du cycle). Que peut-on conclure à partir de cette expérience ?
- d. Identifier le produit, *cis* ou *trans*, attendu pour l'hydrogénation de **B**.
- e. L'expérience donne, à partir de **B**, 82 % de **C cis** et 18 % de **C trans**. Proposer une explication à ce bilan, en envisageant une isomérisation intermédiaire de **B** en **A**.