

Alcènes (corrigé)

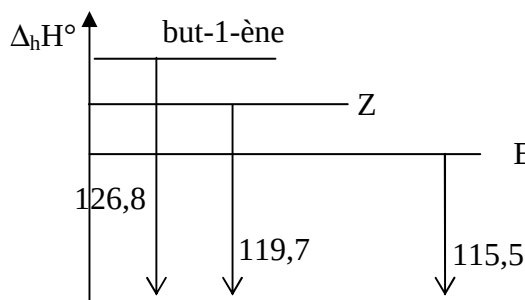
1. Tous les alcènes cités conduisent au butane qui sert de référence.

On a donc par ordre de stabilité croissant :



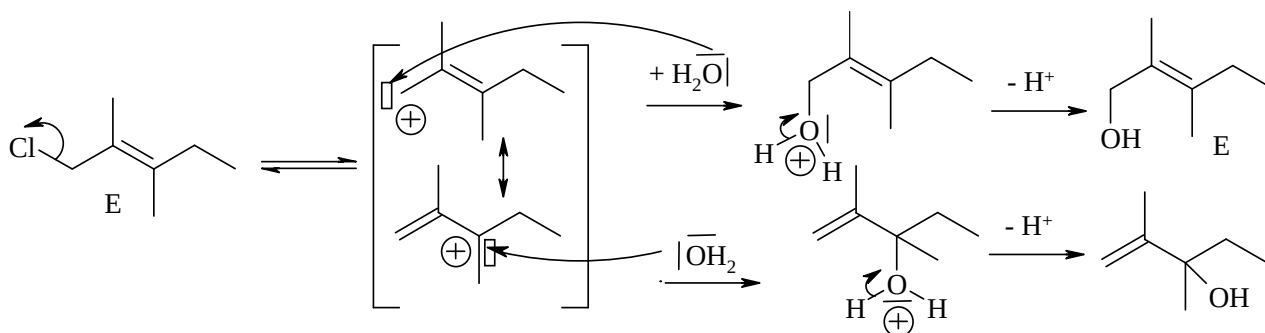
2. Les alcènes de formule brute C_5H_{10} sont : le pent-1-ène, le pent-2-ène Z et E, le 2-méthylbut-1-ène, le 3-méthylbut-1-ène, le 2-méthylbut-2-ène.

L'oxydation de Lémieux-Johnson s'est effectuée sur le 2-méthylbut-1-ène.



3. Le 1-chloro-2,3-diméthylpent-2-ène initial est Z et E.

- Le réactif est H_2O . Il n'y a pas de catalyse acide donc il se produit une S_N de l'atome de chlore. On obtient un produit de type alcool. La formation d'un mélange de deux alcools de structure différente s'explique par le mécanisme S_N1 . Ce dernier est justifié par le milieu polaire et **surtout** la formation d'un carbocation stabilisé par conjugaison car il est allylique.

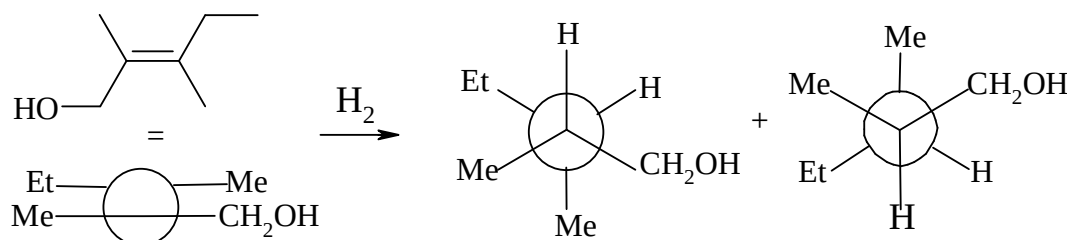


On voit que l'alcool tertiaire est obtenu sous forme de racémique par équiprobabilité d'attaque des deux faces du carbocation.

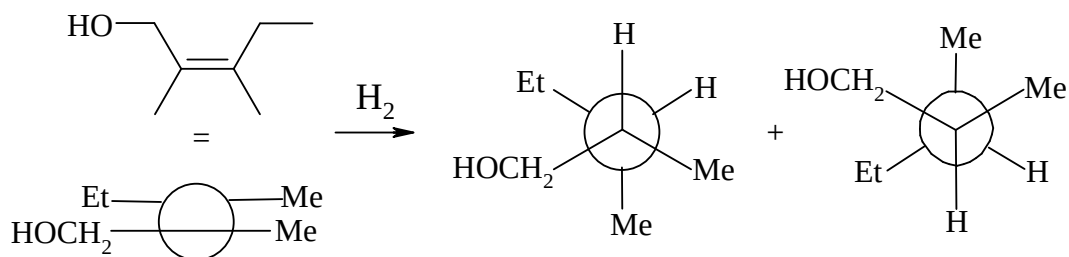
On voit aussi que l'isomère E (resp. Z) de l'alcool primaire est formé à partir de l'isomère E (resp. Z) du réactif.

- Le dihydrogène sur Nickel de Raney, réagit sur la double liaison $C=C$ selon une réaction stéréospécifique SYN.

A partir de l'alcool primaire E, on obtient :



A partir de l'alcool primaire Z, on obtient :

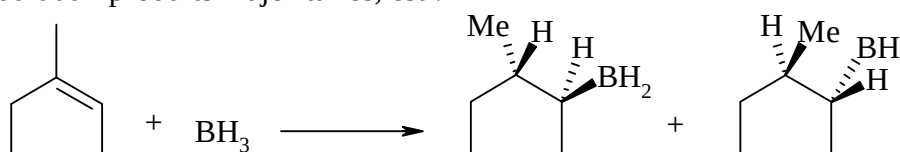


Soit 4 stéréoisomères du 2,3-dibromo-2,3-diméthylpentan-1-ol.

L'alcool tertiaire racémique mène à : racémique également.

4. Hydroboration / oxydation ou halogénéation

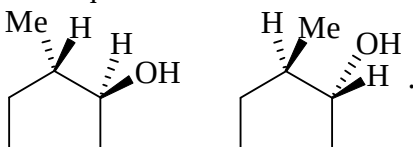
- a) La réaction est stéréospécifique SYN, régiosélective et on va supposer qu'elle se produit dans les proportions stœchiométriques. Donc l'équation bilan de l'hydroboration qui conduit aux produits majoritaires, est :



On obtient un mélange racémique **A** car l'attaque se fait de façon équiprobable de part et d'autre du plan de $\text{C}=\text{C}$.

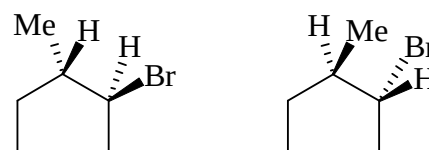
La régiosélectivité est régie par l'encombrement stérique*, le groupe BH_2 se plaçant sur l'atome C le moins encombré.

- b) **B** est le mélange d'alcool racémique trans :



L'hydratation du 1-méthylcyclopentène catalysée par H_2SO_4 conduit majoritairement à qui est achiral.

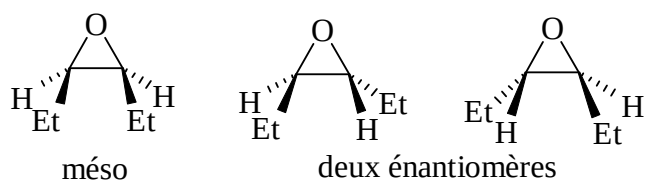
- c) On peut raisonner par analogie entre la structure de la molécule du dibrome et celle du peroxyde d'hydrogène. Le composé **C** est donc le mélange racémique trans du dérivé bromé.



5. Dihydroxylation ANTI ou SYN

- a) **B**, obtenu par catalyse hétérogène sur Pd désactivé, est l'isomère Z et **C**, obtenu par réduction chimique Na dans NH_3 par exemple (réaction Hors programme) est l'isomère E de l'hex-3-ène.
- b) L'époxydation se fait à l'aide d'un peracide, en général, le MCPBA. Dans l'industrie, on utilise le dioxygène de l'air sur Ag. Avec MCPBA, **B** donne l'époxyde méso **D** tandis que **C** conduit à un mélange racémique de deux époxydes trans, noté **E**₁ et **E**₂.

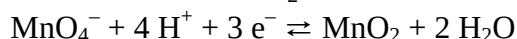
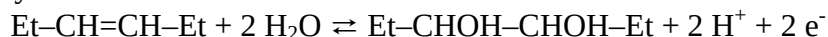
* ou mieux par la règle de Markovnikov !



- c) L'hydrolyse basique est stéréospécifique ANTI ; **D** conduit à un diol α **F**, mélange racémique thréo des énantiomères (3R, 4R) et (3S, 4S) de l'hexan-3,4-diol ; **E**₁ et **E**₂ donnent **G**, composé méso du même diol.

La dihydroxylation d'un alcène est une oxydation ; on peut écrire des demi-équations électroniques comme le montrent les questions suivantes.

- d) On commence par écrire les demi-équations électroniques en milieu acide puis on ajoute l'autoprotolyse de l'eau.



Le bilan est donc : $3 \text{C} + 2 \text{MnO}_4^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3 \text{F} + 2 \text{MnO}_2$

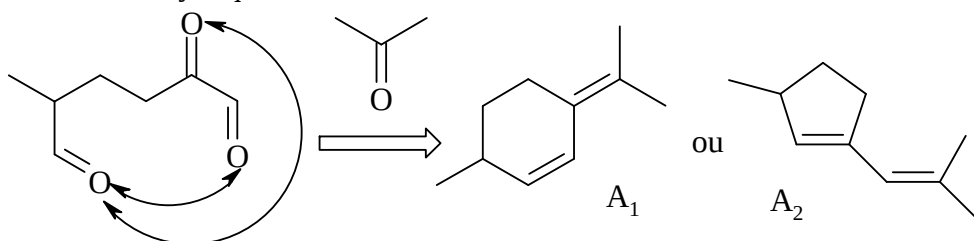
En milieu basique : $3 \text{C} + 2 \text{MnO}_4^- + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3 \text{F} + 2 \text{MnO}_2 + 2 \text{OH}^-$

MnO_2 est un solide marron (cf TP).

- e) La stéréochimie de la réaction est SYN. **C**, isomère **E**, donne **F**, racémique thréo et **B**, isomère **Z**, donne **G**, composé méso.
- f) D'après l'équation bilan, à l'équivalence : $n(\text{C}) = 3/2 n(\text{MnO}_4^-) = 3/2 cV = \rho_C V_C / M_C$
Donc $c = 2/3 (\rho_C V_C / M_C) 1/V = (2 * 0,68) / (3 * 84 * 20 * 10) = 2,70 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

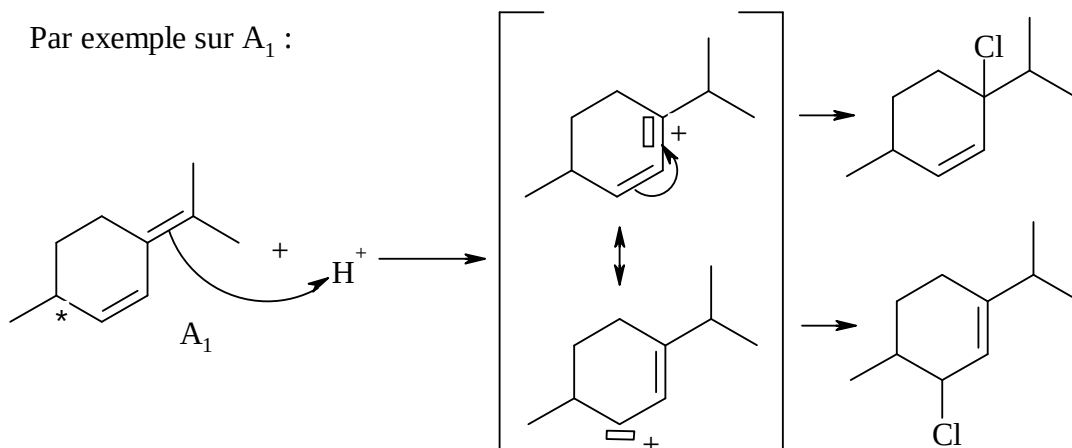
6.

- a) **A** possède 3 insaturations c.-à-d. 3 C=C ou 2 C=C et 1 cycle ou 1 C=C et 1 C≡C ou 1 cycle et 1 C≡C...
- b) **A** consomme 2 H₂ il y a donc 2 insaturations « saturables » (2 C=C ou 1 C≡C) et 1 cycle. Les produits d'oxydation montrent que l'on a 2 C=C. Comme ils ne sont que deux, une C=C est intracyclique.



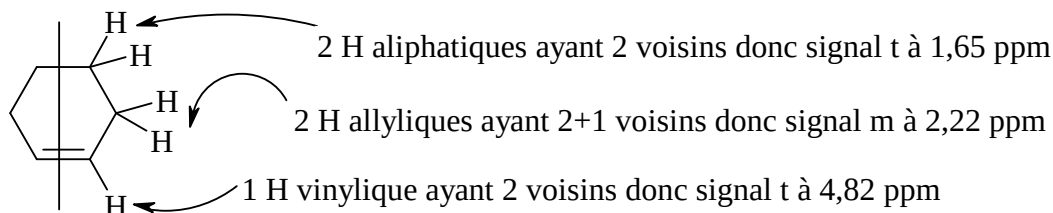
A₁ et **A**₂ sont des diènes conjugués ce qui explique que l'on obtient des mono-alcools différents, produits par addition électrophile 1,2 ou 1,4.

Par exemple sur **A**₁ :



A ne peut réagir avec l'anhydride maléique par une réaction de Diels-Alder. **A** ne peut pas être de conformation s-cis. **A₁** est donc le diène cherché. Il reste à définir la configuration absolue de son atome asymétrique.

7. C_6H_{10} possède 2 insaturations dont un cycle. D'après les données spectroscopiques c'est le cyclohexène :



8. L'addition de HBr sur un alcène peut s'écrire $C_nH_{2n} + HBr \rightarrow C_nH_{2n+1}Br$. La masse molaire du produit vaut $M = 14n + 81$.
Or $0,6501 = 80 / (14n + 81) \Rightarrow n = 3$. L'alcène cherché est le propène.
9. Le 1-chloro-3-méthylpent-2-ène initial est Z ou E. La réaction est une A_E . L'addition de l'électrophile H^+ se fait de façon équiprobable de part et d'autre du plan de l'alcène donc génère éventuellement un atome de carbone asymétrique R ou S ; de même pour l'addition de l'ion chlorure. On forme donc de façon équiprobable tous les stéréoisomères possibles. La réaction suit de plus la règle de Markovnikov. On obtient le 1,2-dichloro-3-méthylpentane (4 stéréoisomères minoritaires) et le 1,3-dichloro-3-méthylpentane (2 énantiomères majoritaires).