

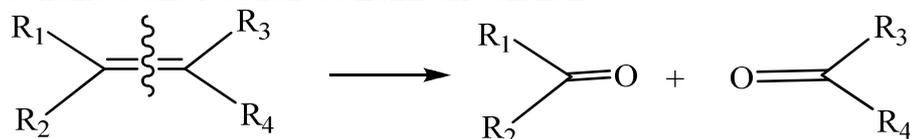
## TD : Additions sur les hydrocarbures insaturés

### Exercice 1 : Structure du myrcène

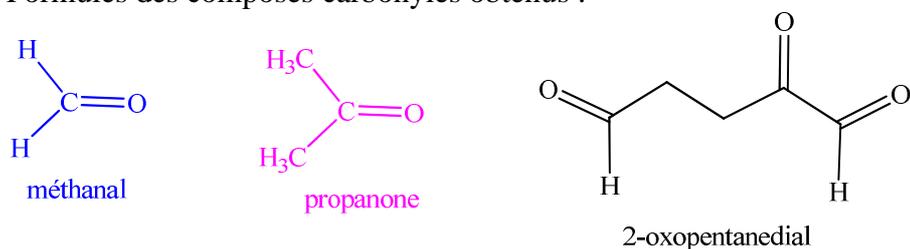
Il peut être intéressant de calculer l'indice d'insaturation du myrcène :

$$i = \frac{1}{2}(2C + 2 - h - x + n) = \frac{1}{2}(2 * 10 + 2 - 16) = 3$$

Schéma d'une réaction de Lemieux Jonshon :



Formules des composés carbonylés obtenus :

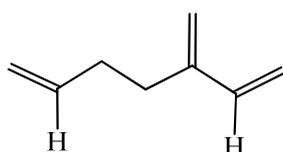


A partir de ces formules on peut en déduire pour le myrcène : 1 extrémité en  $\text{H}_2\text{C}=\text{}$  , une autre en  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{}$  et enfin pour obtenir le composé à 3 liaisons  $\text{C}=\text{O}$  , il faut un cycle à l'intérieur duquel on trouvera une double liaison :

Pour obtenir 2  $\text{C}=\text{O}$  adjacents il faut aussi deux carbones éthyléniques adjacents .

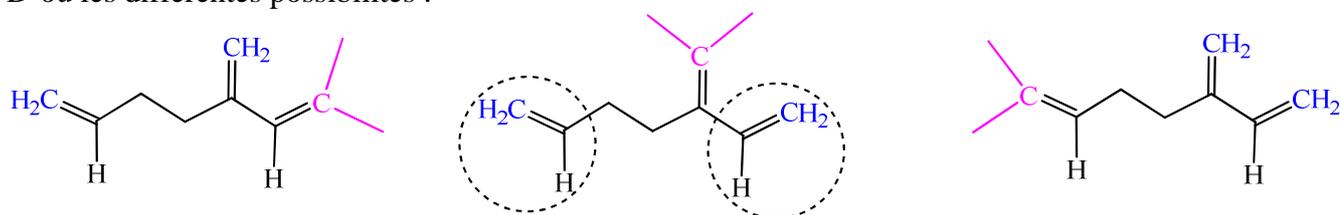
La chaîne carbonée la plus longue étant de 5 atomes de carbone , il faut aussi positionner 2 doubles liaisons en position 1 , 5.

On doit donc trouver le motif structural :



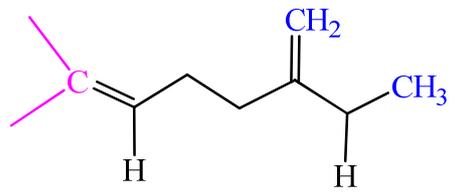
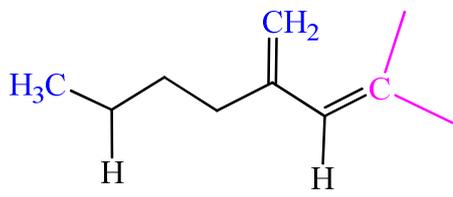
Ce motif structural admet 8 atomes de carbone : on ne peut donc ajouter que 2 atomes , c'est-à-dire « un motif  $(\text{CH}_3)_2$

D'où les différentes possibilités :

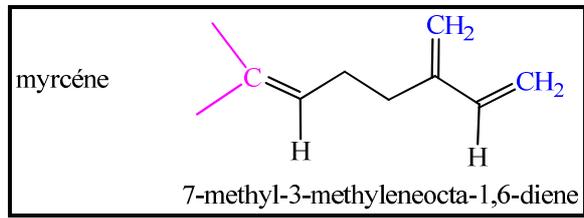


2. Le myrcène ne peut présenter qu'une seule double liaison monobstituée , on élimine la formule du centre .

3. Après hydrogénation en présence du nickel de Sabatier , on obtient :



En conclusion :



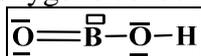
### Exercice 3 ( CCP , TPC , 2015)

1. Au même titre que les esters sont des dérivés d'acide obtenus formellement en remplaçant -OH par -OR , le triméthylborate dérivé de l'acide borique en remplaçant -OH par -OCH<sub>3</sub> .

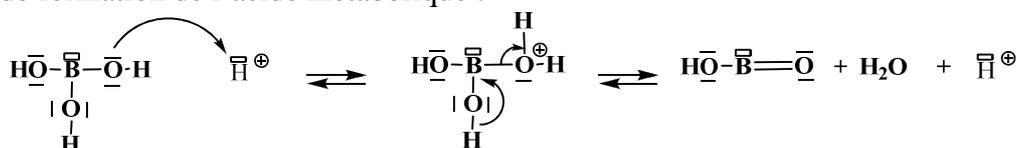
2. Le bore a 3 électrons de valence ; l'oxygène 6 et l'hydrogène Pour l'acide métaborique , on compte

$$D = \frac{3 + 2 \cdot 6 + 1}{2} = 8 \text{ doublets . la répartition de ces doublets d'efaçon à respecter la connectivité indiquée par}$$

la formule fournie et la règle de l'octet pour l'oxygène conduit à la structure de Lewis :

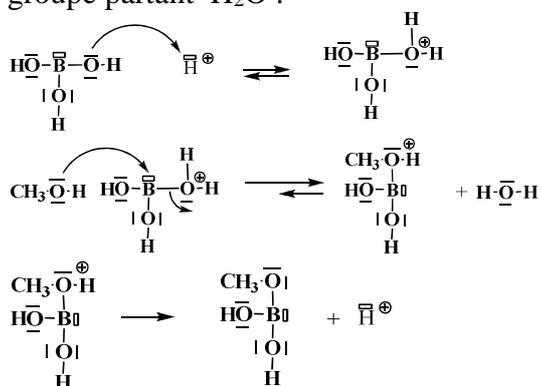


3. Mécanisme de formation de l'acide métaborique :

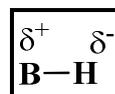


4. Dans la réaction d'estérification de Fischer , l'acide sulfurique par protonation de l'acide permet d'activer son électrophilie .

Le bore présentant une lacune électronique est un site suffisamment électrophile pour envisager l'addition nucléophile du méthanol sans aucune activation . Par contre en protonant un groupe HO , on forme un bon groupe partant H<sub>2</sub>O :

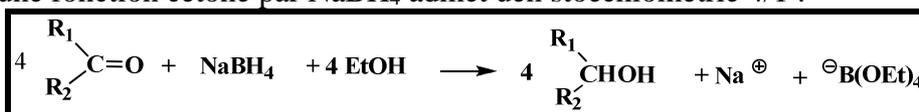


On reitère avec 2 molécules de méthanol



5. Le bore est moins électronégatif que l'hydrogène d'où la polarisation L'hydrogène sous la forme H(δ-) est bien un agent réducteur .

6. La réduction d'une fonction cétone par NaBH<sub>4</sub> admet uen stoechiométrie 4/1 :



7.

Etape 1	1. HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH , H <sup>+</sup>	Réaction d'acétalisation de la cétone : PROTECTION
	2. Cr(VI)	Oxydation de la fonction alcool
Etape 2	NaH , (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> C=O	Formation d'un énolate : nucléophile Addition nucléophile de l'énolate sur (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> C=O à comparer à addition d'un nucléophile sur un ester
Etape 3	NaBH <sub>4</sub> TsCl	Réduction de la fonction cétone en alcool Formation d'un tosylate à partir de l'alcool (... OTs bon groupe partant)

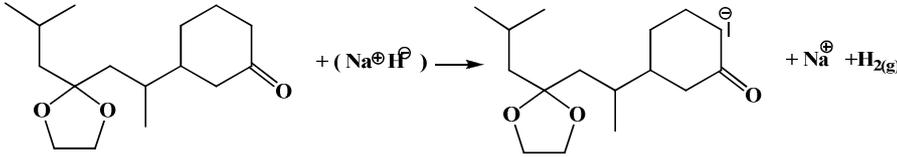
	NaOCH <sub>3</sub> : base forte	Réaction d'élimination
Etape 4	H <sub>2</sub> O, H <sup>+</sup>	Hydrolyse acide de l'acétal : régénération de la cétone(déprotection)

8. Conformément à ce qui précède

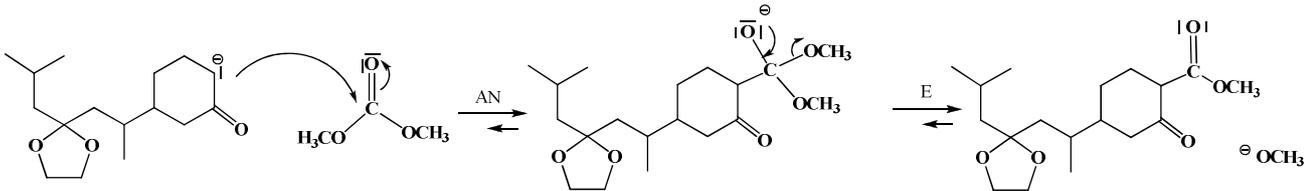
1) Formation de l'énolate par action de la base H<sup>-</sup> sur la cétone énolisable .

Rappel : (Na<sup>+</sup>, H<sup>-</sup>) est une base forte associée au couple acide base ( H<sub>2(g)</sub> / H<sup>-</sup>) de pKa = 35

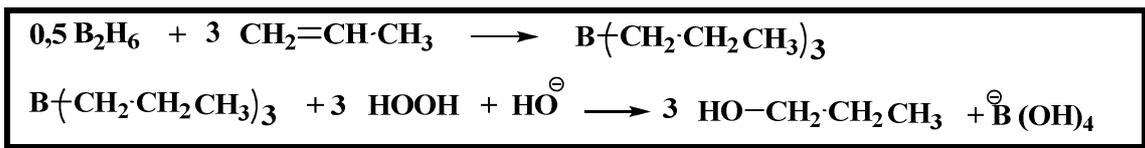
(Na<sup>+</sup>, H<sup>-</sup>) n'est pas un nucléophile



2) AN de l'énolate suivie d'Elimination



9. Il s'agit de la séquence hydroboration/ Hydrolyse oxydante en milieu basique :



10. La réaction est régiosélective : le bore se fixe préférentiellement sur le C le moins substitué.

L'alcène peut être assimilé à une espèce nucléophile et BH<sub>3</sub> à un électrophile

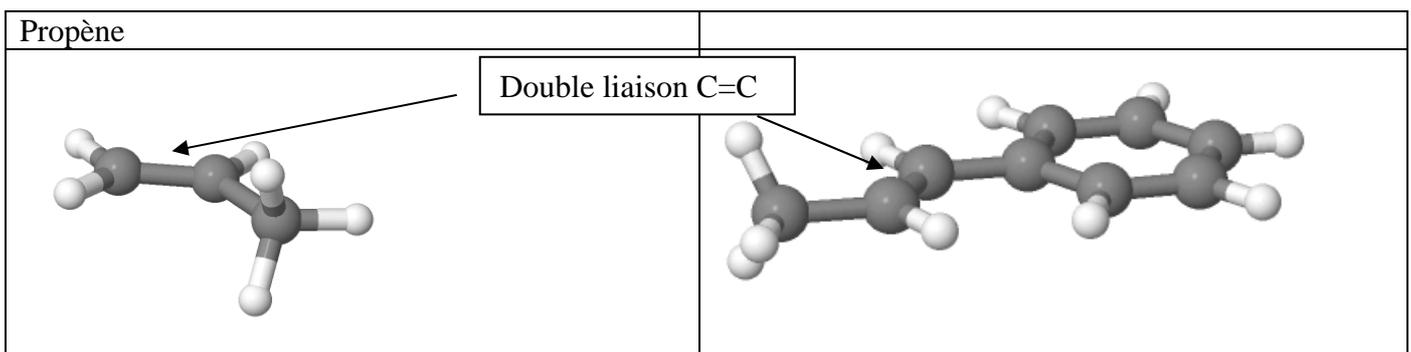
Si on envisage un contrôle orbitalaire , l'interaction principale à considérer est alors HO( alcène) – BV de BH<sub>3</sub> .

La recherche du meilleur recouvrement conduit à B se fixe sur le carbone ayant le plus gros coefficient dans la HO du propène . A partir des représentations fournies , il est difficile d'identifier le carbone associé au plus gros coefficient ....et donc de conclure .

Les calculs permettant de déterminer les coefficients des Orbitales conduisent à  $0,70 \begin{matrix} 0,61 \\ \text{C} \\ -0,24 \end{matrix}$   
 Alors on retrouve bien que B se fixe préférentiellement sur le carbone de l'extrémité de la molécule .

11 . Pour le phénylpropène est une molécule plane , le phényl se trouvant dans le même plan que la double liaison .

Pour le propène , le groupe méthyle est situé en dehors du plan de la double liaison , il gênera donc plus l'approche du borane puisque cette approche se fait plan sur plan .



12. Pour obtenir le 1-phénylpropan-1-ol , il faut qu'au cours de l'étape d'hydroboration le bore se fixe sur le carbone portant le phényle et non pas sur le carbone lié au groupe méthyle. D'après la question précédente , le bore s'est donc fixé sur le C le moins encombré : **compatible avec un contrôle stérique** .

A partir de la représentation donnée pour la HO du 1 phénylpropène , on peut considérer que le coefficient du carbone portant le phényle est plus petit que celui du C portant le méthyle. Ainsi sous contrôle orbitalaire on devrait observer la fixation du bore sur le carbone portant le méthyle :

**Les résultats expérimentaux ne sont pas compatibles avec un contrôle orbitalaire .**

13. Sous contrôle de charge , le bore devrait préférentiellement se fixer sur le carbone porteur de la charge négative la plus importante , c'est-à-dire sur le carbone n° 1 : **compatible** .

. Dans le document 5 , le borane utilisé est déjà encombré . Puisque la réaction se produit sous contrôle stérique , la sélectivité ne peut être qu'accrue avec un borane encombré .