

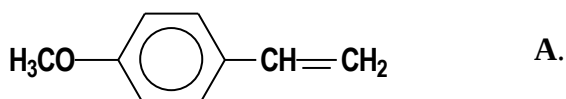
TD 11 – Réactivité des hydrocarbures insaturés

I- Pour s'entraîner après avoir appris le cours (corrigés disponibles sur PrepaBellevue)

Q1. Indiquer les méthodes de préparation des composés éthyléniques connues à ce jour .

Q2. L'acide sulfurique H_2SO_4 est un acide fort qui peut jouer le rôle de catalyseur dans certaines réactions organiques .

1) On étudie l'action de l'eau , en présence d'acide fort H_2SO_4 à 20% , sur le para-méthoxystyrène



La réaction d'hydratation de A conduit à l'alcool B . Ecrire la formule de B.

Ecrire le mécanisme de la réaction ainsi que les formes mésomères du carbocation intermédiaire.

Justifier la régiosélectivité de la réaction.

L'alcool B obtenu présente-t-il un carbone asymétrique , une activité optique ? Justifier la réponse.

2) L'étude cinétique de la réaction d'hydratation de A effectuée dans des conditions déterminées montre que l'on a :

$$v = k[\text{paraméthoxystyrène}]$$

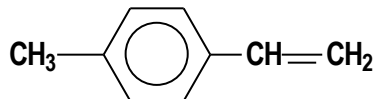
Le temps de demi-réaction est $t_{1/2} = 142$ s

a- Qu'a-t-on le droit de conclure sur l'ordre de la réaction ?

b- Calculer la constante de vitesse k (préciser l'unité)

c- Calculer le temps au bout duquel il reste 1% du réactif de départ.

3) la même réaction est effectuée , dans les mêmes conditions, sur la paraméthylstyrène



La constante de vitesse est environ trente fois plus faible que dans le cas du paraméthoxystyrène. Interprétez qualitativement ce résultat.

Q3. L'hydroboration

1) généralités

a. Cette réaction se déroule en deux étapes. Donnez les deux équations- bilan de l'hydroboration de l'éthène avec utilisation du borane. Précisez la nature des solvants et , dans la deuxième étape , celle des réactifs utilisés.

b. Donnez le (ou les) produits de l'hydroboration du propène , justifiez.

c. Les alkylboranes issus de la première étape peuvent être isolés. Dans le cas d'un alcène encombré on peut facilement s'arrêter au dialkylborane qui peut encore être utilisé comme réactif d'hydroboration.

i. Donnez la formule semi-développée du disiamylborane obtenu par réaction de l'hydruure de bore avec le 2-méthylbut-2-ène.

ii. Quel est l'intérêt de ces dialkylboranes, dans une hydroboration , par rapport au borane ?

2) Induction asymétrique par hydroboration.

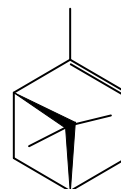
Un des défis de la synthèse organique est la préparation de composés montrant un excès énantiomérique à partir d'un substrat racémique.

a- Définissez les termes énantiomère , racémique, excès énantiomérique

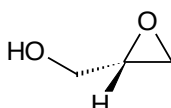
b- pourquoi une hydroboration « normale » donne-t-elle un mélange racémique ? Sans entrer dans les détails d'un mécanisme complet vous pouvez vous appuyer sur l'exemple du 2-méthylbut-2-ène.

c- L' α -pinène, un des principaux composés de l'essence de thérébenthine, possède la formule suivante :

- i. Signalez les carbones asymétriques de l' α -pinène
- ii. Le produit de la réaction de l' α -pinène avec le borane est un des plus efficaces réactifs d'induction asymétrique. Donnez sa formule semi-développée plane
- iii. Ce dernier réagit avec le 2-méthylbut-1-ène pour donner, après hydroboration, un composé possédant un excès énantiomérique de 21% en stéréoisomère R. Dessinez ce stéréoisomère en projection de Cram.



Q4. La synthèse envisagée permet d'obtenir la mésebrine énantiosélectivement à partir de (2S)-2,3-époxypropan-1-ol **[1]** :



Le 2,3-époxypropan-1-ol peut être obtenu par époxydation du prop-2-èn-1-ol par $t\text{BuOOH}$ en présence d'un catalyseur à base de vanadium.

1. Proposer un autre réactif permettant d'obtenir un époxyde à partir d'un dérivé éthylénique.

[1] est mis en présence d'hydruure de sodium (NaH) ; puis l'addition de 1-bromo-1-phényl-méthane fournit un composé **[2]** de formule brute $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$.

Le spectre RMN du proton du composé **[2]** présente les signaux suivants :

- un signal à 7,3 ppm d'intensité relative 5,
- un singulet à 4,5 ppm d'intensité relative 2,
- un doublet vers 3,6 ppm d'intensité relative 2,
- un multiplet mal défini vers 3,1 ppm d'intensité relative 1,
- un doublet vers 2,6 ppm d'intensité relative 2.

2. Déterminer la structure du composé **[2]** et interpréter toutes les données spectroscopiques fournies, relatives à **[2]**.

3. Indiquer la nature des réactions permettant d'obtenir le composé **[2]** à partir de **[1]**.

Q5. L'époxydation asymétrique d'alcools allyliques selon la méthode de Sharpless (Prix Nobel 2001) donne accès à d'innombrables synthons chiraux (produits intermédiaires chiraux) qui sont ensuite utilisés pour construire des molécules complexes ayant des stéréochimies bien définies.

A. Synthèse d'un époxyde à partir d'un alcène

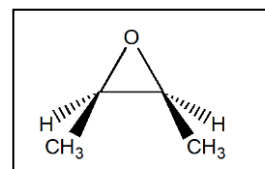
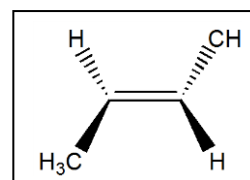
1) Proposer une méthode de synthèse d'un époxyde à partir de l'alcène suivant :

2) Montrer que l'on obtient en général un mélange de stéréoisomères et préciser la relation de stéréoisomérisation qui les lie.

3) On considère l'époxyde suivant :

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.

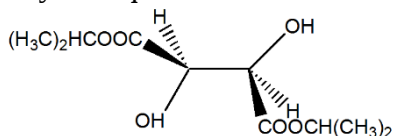
En RMN du proton, combien de signaux obtiendrait-on pour cet époxyde ? Préciser leur multiplicité.



B. Réaction de Sharpless

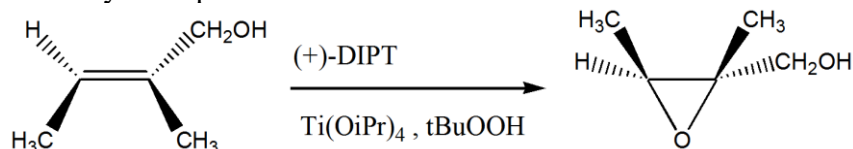
La synthèse stéréosélective des époxydes proposée par Sharpless a été réalisée à partir d'un alcool allylique en présence d'un complexe chiral à base de titane. Ce complexe fait intervenir, selon les cas, le (+)-tartrate de diisopropyle ou le (-)-tartrate de diisopropyle, que l'on notera respectivement (+)-DIPT ou (-)-DIPT. Quelle est la signification de (+) ou (-) ?

La représentation spatiale du (+)-tartrate de diisopropyle est donnée ci-dessous. Préciser le descripteur stéréochimique des atomes de carbone asymétriques.



Le mécanisme de l'époxydation asymétrique de Sharpless est complexe : il fait intervenir une association entre le tartrate, le titane, et la fonction alcool de l'alcool allylique.

On effectue l'époxydation asymétrique suivante :



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

b) En notant $[E1]$ et $[E2]$ les concentrations respectives en énantiomères $E1$ et $E2$ dans le mélange, on définit l'excès énantiomérique par $ee = 100 \frac{[E1] - [E2]}{[E1] + [E2]}$

Représenter $E1$ et $E2$

Quels sont les pourcentages de composés $E1$ et $E2$ dans le mélange ?

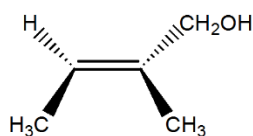
Donner la configuration absolue du (ou des) carbone(s) asymétrique(s) de l'époxyde final en la justifiant.

Quel est l'oxydant de la réaction de Sharpless ? Ecrire l'équation de la réaction.

Que donnerait la réaction en l'absence de catalyseur ? Quel est l'intérêt de l'époxydation de Sharpless ?

C. Préparation du réactif de la réaction de Sharpless

Le réactif de départ de la réaction de Sharpless étant représenté ci-dessous, on se propose de préparer ce réactif à partir du but-2-ène.



Par bromation du (E) but-2-ène, on obtient stéréosélectivement le 2,3-dibromobutane méso, noté **A**. Le composé **A** est soumis à un équivalent de soude concentrée à chaud. De quelle réaction s'agit-il ? Ecrire le mécanisme et donner la structure du composé **B**.

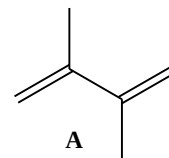
On fait réagir le composé **B** avec du magnésium dans le THF (tétrahydrofurane). Donner la formule semi-développée du composé **C** obtenu.

On fait ensuite réagir le composé **C** sur le méthanal. Après hydrolyse acide, on obtient le composé recherché. Quel est le type de la réaction effectuée ? Donner un mécanisme réactionnel simplifié pour cette réaction.

II- Exercices

Exercice 1 : On traite **A**, à basse température ($-5\text{ }^{\circ}\text{C} < t < 0\text{ }^{\circ}\text{C}$) par un courant de bromure d'hydrogène sec. On obtient après distillation sous pression réduite le composé **B** qui est le 1-bromo-2,3-diméthylbut-2-ène.

Interpréter .

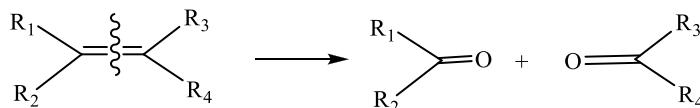


Exercice 2 : Le myrcène de formule brute $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ est l'un des composés obtenus par pyrolyse du β -pinène. On se propose de déterminer sa structure.

L'ozonolyse du myrcène suivie d'une hydrolyse acide en présence de zinc, conduit à l'obtention de deux molécules de méthanal, d'une molécule de propanone et d'une molécule de 2-oxopentanedial.

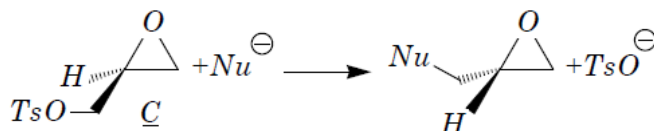
Remarque : Sur une double liaison $\text{C}=\text{C}$ la réaction d'ozonolyse a le même effet qu'une coupure oxydante de Lemieux Johnson .

Schéma d'une réaction de Lemieux Jonshon :



1. Ecrire les représentations topologiques des trois structures possibles pour le myrcène.
2. L'hydrogénation partielle du myrcène, en présence de nickel de Sabatier, conduit à utiliser des quantités équimolaires de myrcène et de dihydrogène . Sachant que le nickel de Sabatier permet l'hydrogénation sélective des alcènes monosubstitués , montrer qu'il ne reste que deux formules possibles pour le myrcène.
3. Sachant que le produit résultant de l'hydrogénation du myrcène en présence du nickel de Sabatier ne possède pas de liaisons conjuguées, en déduire la formule semi-développée du myrcène .

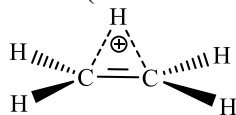
Exercice 3 : Proposer un mécanisme pour la réaction dont l'équation bilan est donnée ci-dessous :



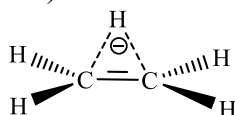
$\text{Nu}^{\ominus}$ désigne une espèce nucléophile chargée , Ts désigne le groupe tosyloxy $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-}$

Exercice 4 : On considère l'interaction d'un électrophile E^+ (modélisé par H^+) ou d'un nucléophile Nu^- (modélisé par H^-) avec une molécule d'éthylène pour les approches A1 et A2 représentées ci-dessous .

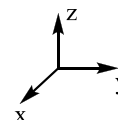
La molécule d'éthylène est située dans le plan Oxy et le réactif est situé dans le plan médiateur de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ (structures d'ions pontés).



A1

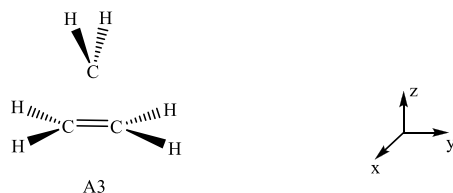


A2



1. Construire le diagramme d'interaction entre l'orbitale du réactif, modélisé par H^+ ou H^- , et les orbitales frontalières de l'éthylène . L'approche verticale A1 peut-elle être favorable ? Même question pour A2.

2. On considère la formation du cyclopropane par addition du méthylène CH_2 sur l'éthylène :



2a. Etudier les interactions frontalières (HO-BV) qui se développent dans la géométrie de l'approche A3 proposée à la figure ci-dessus, l'éthylène est placé dans le plan Oxy (utiliser un élément de symétrie bien choisi). Cette approche est-elle favorable ?

On considèrera le méthylène dans son état singulet le plus bas en énergie .

2b. Proposer une autre approche du méthylène qui serait plus favorable .

Données :

OM du fragment CH ₂	
CH ₂ dans le plan Oyz	
	- 10,3 eV φ ₄
	- 11,5 eV φ ₃
	- 14,4 eV φ ₂
	- 27,0 eV φ ₁