Exercice I :

Réactivité générale des alcènes

Donner la formule, le nom ainsi que le mécanisme de la réaction mettant en jeu le 2-méthylpent-1-ène avec :

1- L'eau en milieu acide ;

2- Le dihydrogène sur platine ;

3- Le dibrome dans l'acide acétique ; dibrome dans l'eau ;

4- L'acide bromhydrique dans l'acide acétique ; dans le tétrachlorure de carbone en présence de peroxydes ;

5- L'ozone puis diméthylsulfure ou Zn en présence d'acide acétique ; ozone puis eau ;

6- Le diborane puis eau oxygénée en milieu basique ;

7- L'acide métachloroperbenzoïque puis eau en milieu acide ;

8- L'osmium puis sulfure de dihydrogène ; permanganate dilué ; permanganate à chaud et concentré.

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

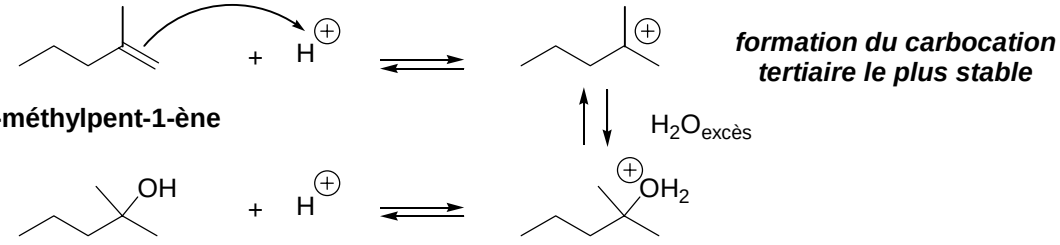
Extrait gratuit de document, le document original comporte 8 pages.

Réactivité générale des alcènes

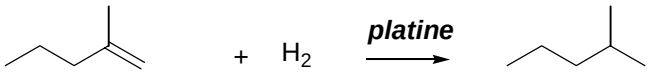
Exercice 4

Correction :

1- L'eau en milieu acide réagit sur les alcènes pour conduire à l'alcool le plus substitué (***règle de Markovnikov***). Il s'agit de la réaction d'hydratation des alcènes. Elle nécessite une catalyse acide, en l'absence de catalyseur, l'eau, nucléophile, ne peut s'additionner sur un alcène (également nucléophile). A remarquer que la réaction est inversable : la réaction inverse est la déshydratation des alcool également réalisée en milieu acide. Pour déplacer l'équilibre vers la formation de l'alcool, on travaille en excès d'eau, alors que pour déplacer l'équilibre vers la formation de l'alcène, l'eau est éliminée chimiquement par l'utilisation d'acide fort (dont le rôle est double : celui de catalyseur et celui de déshydratant) ou mieux un mélange eau-alcène est éliminé physiquement par distillation continue ou à l'aide d'un Dean-Stark. L'alcène est protonné, le carbocation le plus stable (tertiaire ou stabilisé par mésomérie) est préférentiellement formé. Sous contrôle cinétique, le produit issu de l'intermédiaire de réaction le plus stable est formé préférentiellement, il s'agit ici de l'alcool le plus substitué

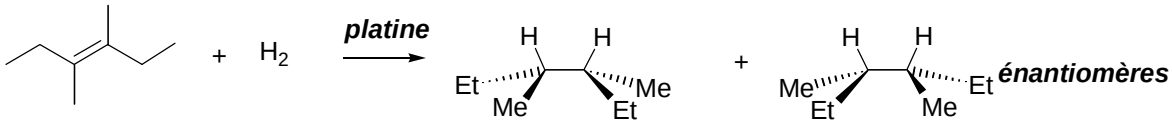


2- Le dihydrogène sur platine permet de réaliser une réaction d'hydrogénation. Elle nécessite l'utilisation d'un catalyseur (platine, palladium sur charbon ou Nickel de Raney). Dans le cas présent, la réaction conduit au 2-méthylpentane racémique. On ne peut observer de diastéréosélectivité.

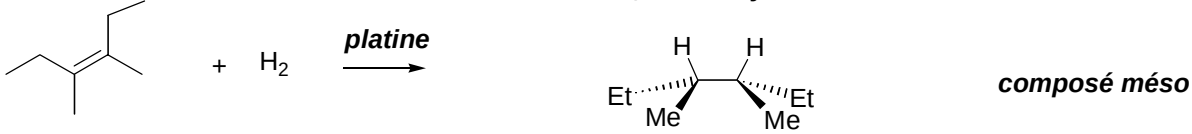


2-méthylpent-1-ène **2-méthylpentane**

A noter qu'il s'agit d'une réaction diastéréosélective et diastéréospécifique à 100% car les 2 atomes d'hydrogène s'additionne sur la même face de l'alcène : il s'agit d'une syn-addition. La réaction n'est pas énantiosélective, un mélange racémique est formé puisque les 2 faces de l'alcène sont attaquées de façon équiprobable :



3,4-diméthylhex-3-ène *E* **3,4-diméthylhexane**



3,4-diméthylhex-3-ène *Z*

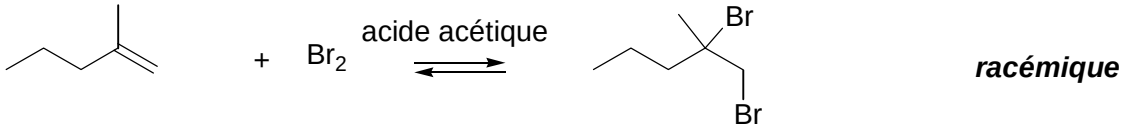
 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 8 pages.

Réactivité générale des alcènes

Exercice 4

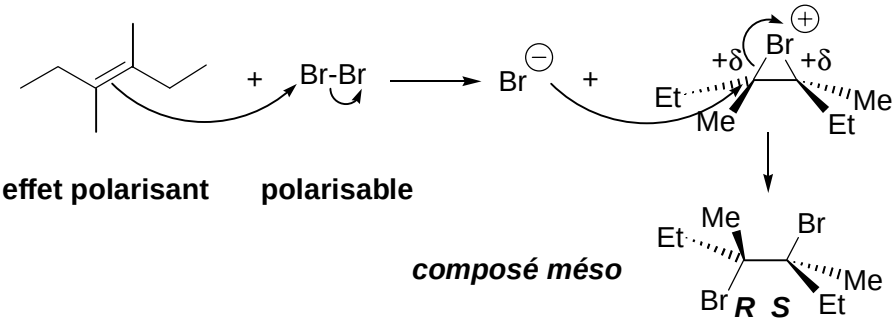
2- Le dibrome réagit dans l'acide acétique solvant polaire et protique pour donner avec l'alcène un dérivé dibromé, le 1,2-dibromo-2-méthylpentane racémique :



racémique

2-méthylpent-1-ène **1,2-dibromo-2-méthylpentane**

On observe une trans-addition des atomes de brome. La réaction est diastéréosélective et diastéréospécifique. Le mécanisme permettant d'interpréter ces observations fait intervenir la formation d'un ion bromonium issu de l'attaque nucléophile de l'alcène sur le dibrome, molécule polarisable, cet ion bromonium subit ensuite l'attaque nucléophile d'un ion bromure en anti du lien C-Br qui se rompt. L'attaque des 2 carbone électrophiles est équiprobable, on obtient alors un mélange racémique, la réaction de bromation n'est donc pas énantiosélective :

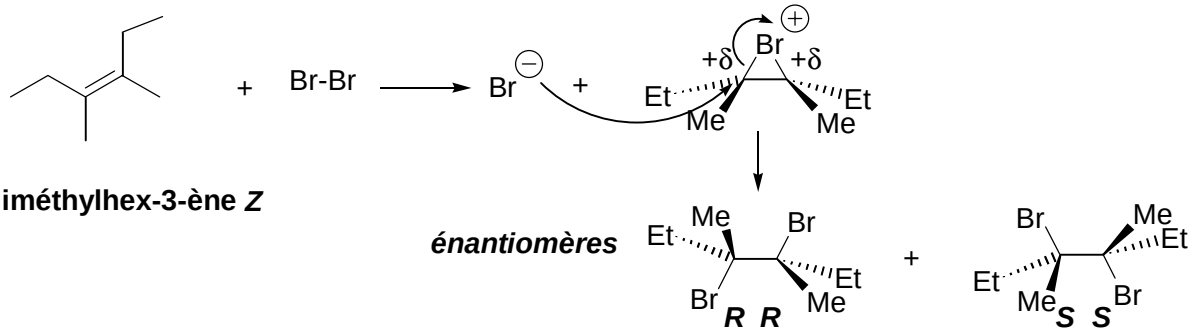


effet polarisant **polarisable**

composé méso

Formation d'un composé méso : la réaction est diastéréosélective

les autres diastéréoisomères n'étant pas formés



3,4-diméthylhex-3-ène *Z*

énantiomères

Formation d'un mélange racémique : la réaction est diastéréosélective et diastéréospécifique

(le composé méso n'étant pas formé, l'alcène diastéréoisomère du précédent donnant les dérivés dibromés diastéréoisomères du composé méso précédemment obtenu)
mais non énantiosélective car on obtient un mélange racémique de 2 énantiomères

L'action du dibrome dans l'eau peut conduire à un bromoalcool car l'eau solvant est également nucléophile.

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 8 pages.