Problème I :

Etude de la réactivité des alcènes vis-à-vis d'oxydants

I- Préliminaires

Le permanganate réagit en milieu neutre sur les alcènes pour donner des diols 1,2 ; par exemple le 2-méthylbut-1-ène et le cyclohexène subissent les transformations :



1- Nommer les produits obtenus.

2- Combien de stéréoisomères existe-t-il pour chacun des produits ?

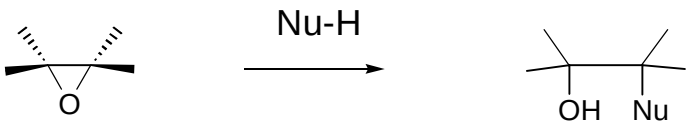
3- Le milieu présente-t-il une activité optique ? Pourquoi ?

4- On n'obtient que les produits issus d'une *syn* addition (addition sur la même face de la double liaison contrairement à la *trans* addition) de deux groupements hydroxyles OH.
Dessiner en présentation de Newman et en perspective cavalière le (ou les) cyclohexanediol(s) obtenu(s), un des axes de projection sera celui de la liaison C-C dont chaque carbone est fonctionnalisé.

5- Dessiner en représentation de Newman les composés obtenus à partir des pent-2-ène *E* et *Z*.

II- Epoxydation

Une façon de préparer des diols 1,2 est d'hydrater des époxydes (cycles à 3 atomes avec deux carbone et un oxygène) dont le cycle est très tendu et donc facilement attaqué par des nucléophiles :



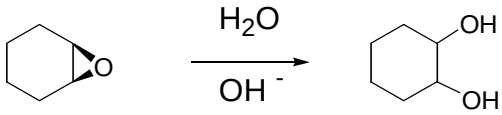
 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

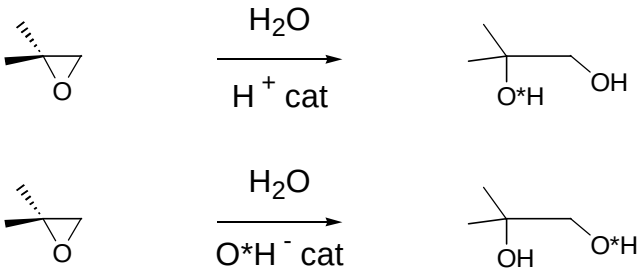
1- Proposer une méthode de préparation d'un époxyde à partir d'un alcène et d'acide hypohalogéneux (HOX). Quel autre réactif peut-on utiliser ?

2- Rappeler le mécanisme et péciser la stéréochimie du (ou des) produits(s) obtenu(s) lors de l'addition du dibrome sur le *Z*-but-2-ène.

3- Par analogie avec le mécanisme de la bromation des alcènes, proposer un mécanisme pour l'ouverture des époxydes en diol par l'eau en catalyse basique, sur l'exemple du cyclohexène. Montrer que l'on obtient ainsi un seul stéréoisiomère.

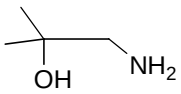


4- Régiosélectivité dans l'ouverture des époxydes : la réaction de l'époxyde du 2-méthylpropène avec l'eau marquée à l'oxygène 18 (H_2O^*) conduit aux résultats suivants :



4a- Expliquer cette différence de régiosélectivité.

4b- Montrer que ces résultats sont en accord avec le fait que l'ammoniac réagit sans catalyse sur cet époxyde pour donner le composé suivant :



III- Réactivité des alcènes en présence de sels de mercure

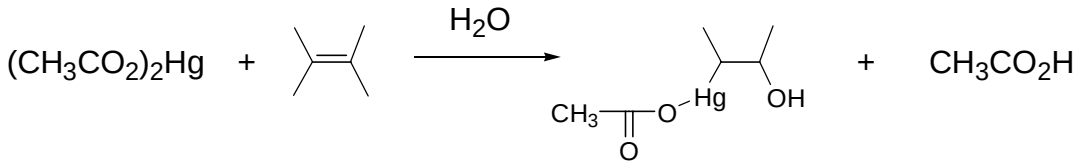
1- La réaction d'addition de HCl sur le propène peut conduire *a priori* à deux composés selon les conditions expérimentales. Préciser ces conditions ainsi que les produits alors obtenus.

 © 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 10 pages.

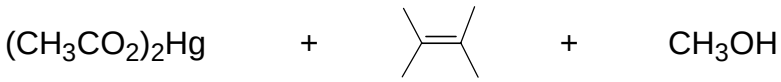
2- Les alcènes sont qualifiés de base de Lewis. Pourquoi ? Ils peuvent réagir avec des organométalliques, qui sont des acides de Lewis. Ainsi, en présence d'eau, on assiste à la réaction suivante :



2*a*- Justifier que (CH3CO2)2Hg est un acide de Lewis.

2*b*- Proposer un mécanisme de l'addition en présence d'eau de ce composé sur l'alcène.

2*c*- Donner le produit résultant de la réaction suivante :



3- L'organomercurique ainsi préparé est réduit par NaBH4. On assiste entre autre à la formation de mercure métallique.

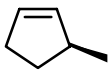
3*a*- Préciser la structure de Lewis de NaBH4 (il s'agit d'un composé ionique).

3*b*-- Donner la polarité de la liaison B-H.

3*c*- Quels sont les produits formés ? Proposer un mécanisme.

4- Induction de chiralité

4*a*- Nommer la molécule ci-dessous et préciser sa stéréochimie.



4*b*- La fonction éthylénique peut attaquer le diéthanoate de mercure rencontré ci-dessus pour engendrer un complexe Π (double liaison complexé au centre métallique). Dessiner ce complexe dans l'espace.

4*c*- Représenter le produit résultant de l'attaque de l'eau sur ce composé en précisant les implications stéréochimiques.

4*d*- On traite ensuite à NaBH4 pour obtenir un alcool. Nommer cet alcool en précisant la configuration absolue de tous les centres stéréogènes.

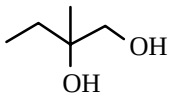
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

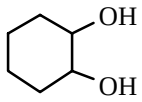
Correction :

I- Préliminaires

1- Les diols obtenus sont :

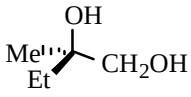


2-méthylbutan-1,2-diol

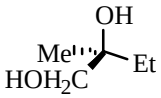


1,2-cyclohexanediol

2- Le 2-méthylbutan-1,2-diol présente 1 carbone asymétrique, soit 2 énantiomères possibles. Ces 2 énantiomères sont formés au cours de la réaction :



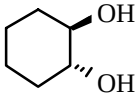
(2R)-2-méthylbutan-1,2-diol



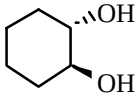
(2S)-2-méthylbutan-1,2-diol

avec l'ordre de priorité suivant : -OH > -CH_2OH > Et > Me

Le 1,2-cyclohexandiol présente 2 carbones asymétrique et un axe de symétrie, soit un couple d'énantiomères et un diastéréoisomère, le composé *méso*. Seul le diol syn (composé *méso*) est obtenu lors de l'oxydation par le permanganate :

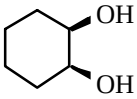


énantiomère



(1R, 2RS)-1,2-cyclohexanediol (1S, 2S)-1,2-cyclohexanediol

diastéréoisomère



(1R, 2S)-1,2-cyclohexanediol
composé *méso*

3- Le milieu ne présente pas d'activité optique puisqu'on obtient dans le cas du 2-méthylbutan-1,2-diol un mélange racémique et dans celui du cyclohexanediol, le composé méso achiral. Les deux faces de l'alcène sont attaquées de manière équiprobable.

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 10 pages.