

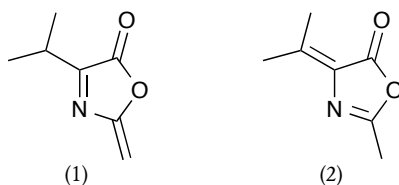
Chapitre ORG 11

Réactivité des alcènes

Enoncés

Entraînement 1 *Centrale-Supélec PC 2006*

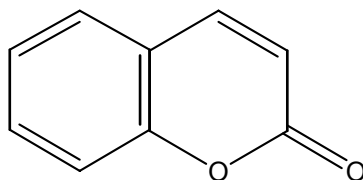
La molécule (1) n'est pas très stable et s'isomérisé en (2). La réaction est d'ailleurs très rapide en présence d'ions H^+ .



1. Proposer un mécanisme pour cette réaction, rendant compte de l'observation expérimentale.
2. Quel argument peut-on avancer pour justifier la différence de stabilité existant entre (1) et (2) ?

Entraînement 2 *Subtil, très légèrement adapté de Agro-Véto 2010*

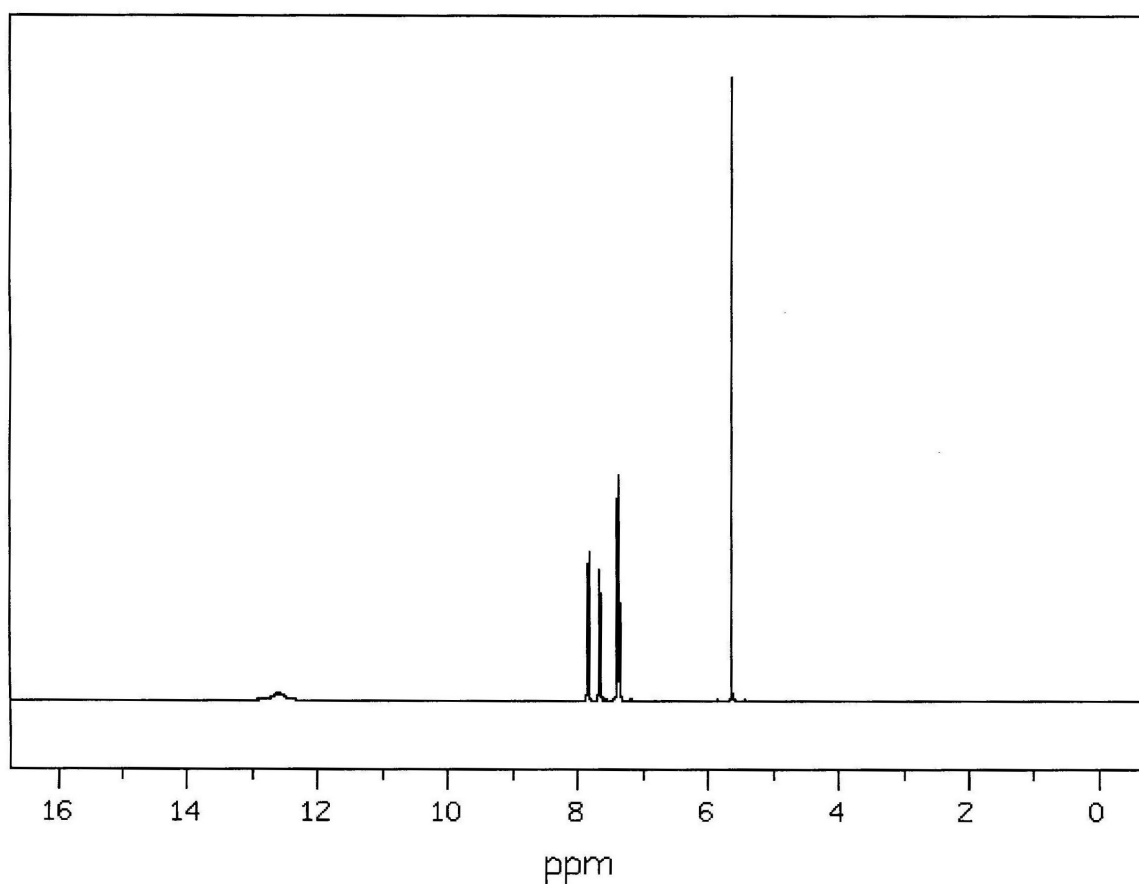
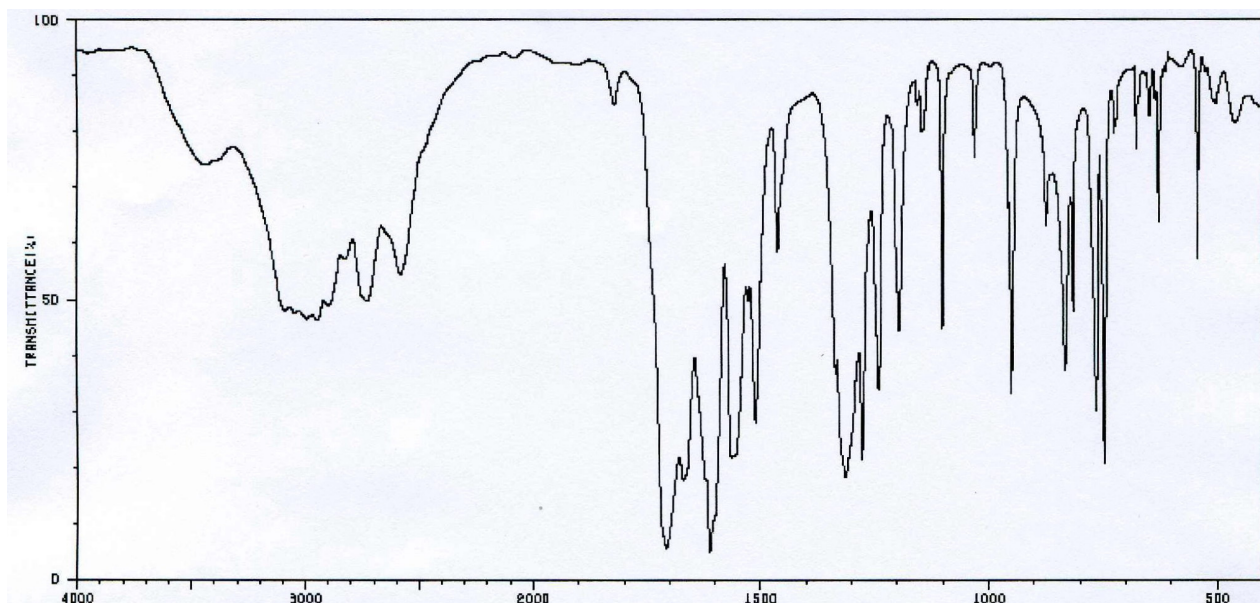
La coumarine a été isolée par VOGEL en 1820 et a été synthétisée en 1868 par PERKIN. Actuellement le procédé de synthèse part de l'aldéhyde salicylique. La coumarine se trouve dans de nombreux parfums et l'on retrouve son squelette dans certains médicaments tels que la warfarine qui est un anticoagulant. La formule de la coumarine est :



1. En milieu légèrement acide, on réalise une hydratation de la coumarine. On obtient un composé **H**. Identifier **H**. Proposer un mécanisme pour cette hydratation, justifier la régiosélectivité de l'addition de l'eau.
2. Dans des conditions douces, l'oxydation de **H** conduit à la 4-hydroxycoumarine de formule brute $C_9H_6O_3$, dont on donne, page suivante, les spectres infra-rouge et RMN du proton.
 - (a) Donner la formule de la 4-hydroxycoumarine.
 - (b) Identifier, au minimum, deux groupes à l'aide du spectre infra-rouge.

(c) En RMN, à quels protons correspondent les signaux situés à 12,6 et à 5,64 ppm ?

(On porte la transmittance en ordonnée et le nombre d'onde (en cm^{-1}) en abscisse.)



Intégrations des signaux :

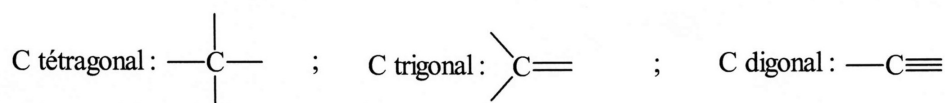
δ (ppm)	12,6	7,84	7,66	7,40	7,37	5,64
Nombre de H	1	1	1	1	1	1

Dans la table suivante, C_{di} désigne un carbone digonal, C_{tri} un carbone trigonal et C_{tet} un carbone tétragonal.

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE
Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation.

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	Valence	3590-3650	F ; fine
O-H alcool lié	Valence	3200-3600	F ; large
N-H amine primaire : 2 bandes secondaire: 1 bande	Valence	3300-3500	m
N-H amide	Valence	3100-3500	F
C _{di} -H	Valence	≈ 3300	m ou f
C _{tri} -H	Valence	3030-3100	m
C _{tri} -H aromatique	Valence	3000-3100	m
C _{tet} -H	Valence	2850-2970	F
C _{tri} -H aldéhyde	Valence	2700-2900	m
O-H acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m ; large
C≡C	Valence	2100-2260	f
C≡N nitriles	Valence	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Valence	1800-1850	F ; 2 bandes
C=O chlorure d'acide	Valence	1790-1815	F
C=O ester	Valence	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Valence	1700-1740	F
		abaissement de 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison	
C=O acide carboxylique	Valence	1700-1725	F
C=O amide	Valence	1650-1700	F
C=C	Valence	1620-1690	m
C=C aromatique	Valence	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N=O (de -NO ₂) conjugué	Valence	1500-1550	F ; 2 bandes
		1290-1360	
N=N	Valence	1400-1500	f ; parfois invisible
C=N	Valence	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C _{tet} -H	Déformation	1430-1470	F
C _{tet} -H (CH ₃)	Déformation	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation	1260-1410	F
C _{tet} -O-C _{tet} (étheroxydes)	Valence	1070-1150	F
C _{tet} -OH (alcools)	Valence	1010-1200	
C _{tet} -O-C _{tri} (esters)	Valence	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C _{tri} -O-C _{tri} (anhydrides)			
C-N	Valence	1020-1220	m
C-C	Valence	1000-1250	F
C _{tri} -H de -HC=CH- (E)	Déformation	960-970	F
(Z)	Déformation	670-730	m
C _{tri} -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C _{tri} -H aromatique o-disubstitué	Déformation	735-770	F
m-disubstitué	Déformation	750-800 et 680-720	F et m ; 2 bandes
p-disubstitué	Déformation	800-860	F
C _{tet} -Cl	Valence	600-800	F
C _{tet} -Br	Valence	500-750	F
C _{tet} -I	Valence	≈ 500	F

F : fort ; m : moyen ;
f : faible



SPECTROSCOPIE DE RMN DU PROTON

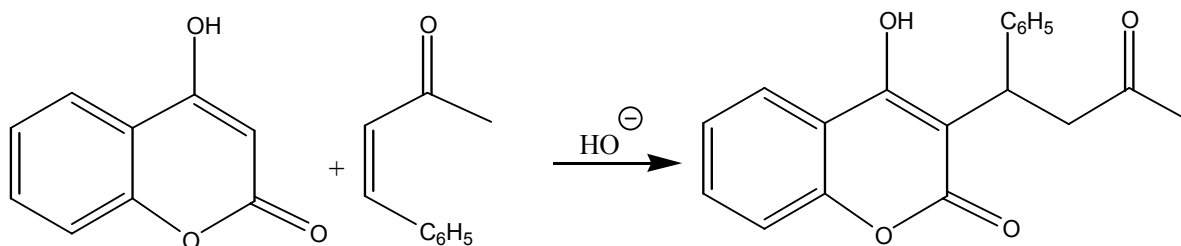
**Domaines de déplacements chimiques des protons
des groupes M (méthyle CH₃, méthylène CH₂ et méthine CH)
en α ou en β de groupes caractéristiques.**

type de proton	δ en ppm	type de proton	δ en ppm
M-CH ₂ R	0,8-1,6	M-C-CH ₂ R	0,9-1,6
M-C=C	1,6-2,0	M-C-C=C	1,0-1,8
M-C≡C	1,7-2,8	M-C-C≡C	1,2-1,8
M-Ph	2,2-2,8	M-C-Ph	1,1-1,8
M-F	4,2-4,8	M-C-F	1,5-2,2
M-Cl	3,0-4,0	M-C-Cl	1,5-2,0
M-Br	3,4-4,1	M-C-Br	1,8-1,9
M-I	3,1-4,2	M-C-I	1,7-2,1
M-OH et M-OR	3,2-3,6	M-C-OH et M-C-OR	1,2-1,8
M-OPh	3,8-4,6	M-C-OPh	1,3-2,0
M-O-CO-R	3,6-5,0	M-C-O-CO-R	1,3-1,8
M-O-CO-Ph	3,8-5,0	M-C-O-CO-Ph	1,6-2,0
M-CHO et M-CO-R	2,1-2,6	M-C-CHO	1,1-1,7
M-CO-Ph	3,8-5,0	M-C-CO-R	1,1-1,8
M-CO-OH et M-CO-OR	1,8-2,6	M-C-CO-Ph	1,1-1,9
M-CO-NR ₂	1,8-2,2	M-C-CO-OR	1,1-1,9
M-C≡N	2,2-3,0	M-C-CO-NR ₂	1,1-1,8
M-NH ₂ et M-NR ₂	2,2-3,0	M-C-C≡N	1,2-2,0
M-N ⁺ R ₃	3,0-3,6	M-C-N ⁺ R ₃	1,4-2,0
M-NH-CO-R	3,0-3,8	M-C-NH-CO-R	1,1-1,9
M-NO ₂	4,1-4,4	M-C-NO ₂	1,6-2,5
M-SH et M-SR	2,1-5,1	M-C-SH et M-C-SR	1,3-1,9

Domaines de déplacements chimiques de divers protons.

type de proton	δ en ppm	type de proton	δ en ppm
>C(cycle)=CH ₂	4,6	-CO-OH	8,5-13
>C=CH ₂	5,3	>C=C-OH	11-17
-C=CH-	5,1	PhH	7,2
-C=CH- (cyclique)	5,3	R-OH	0,5-5,5
R-C≡C-H	3,1	Ar-OH	4,0-7,5
Ar-H	7,0-9,0	Ar-OH (avec liaison H intramoléculaire)	5,5-12,5
>C=CH-CO-	5,9	R-NH-	0,5-3,0
-CH=C-CO-	6,8	Ar-NH	3,0-5,0
R-CHO	9,9	R-CO-NH-	5,0-8,5
Ar-CHO	9,9	CHCl ₃	7,2
H-CO-O-	8,0	H ₂ O	≈5,0
H-CO-N<	8,0		

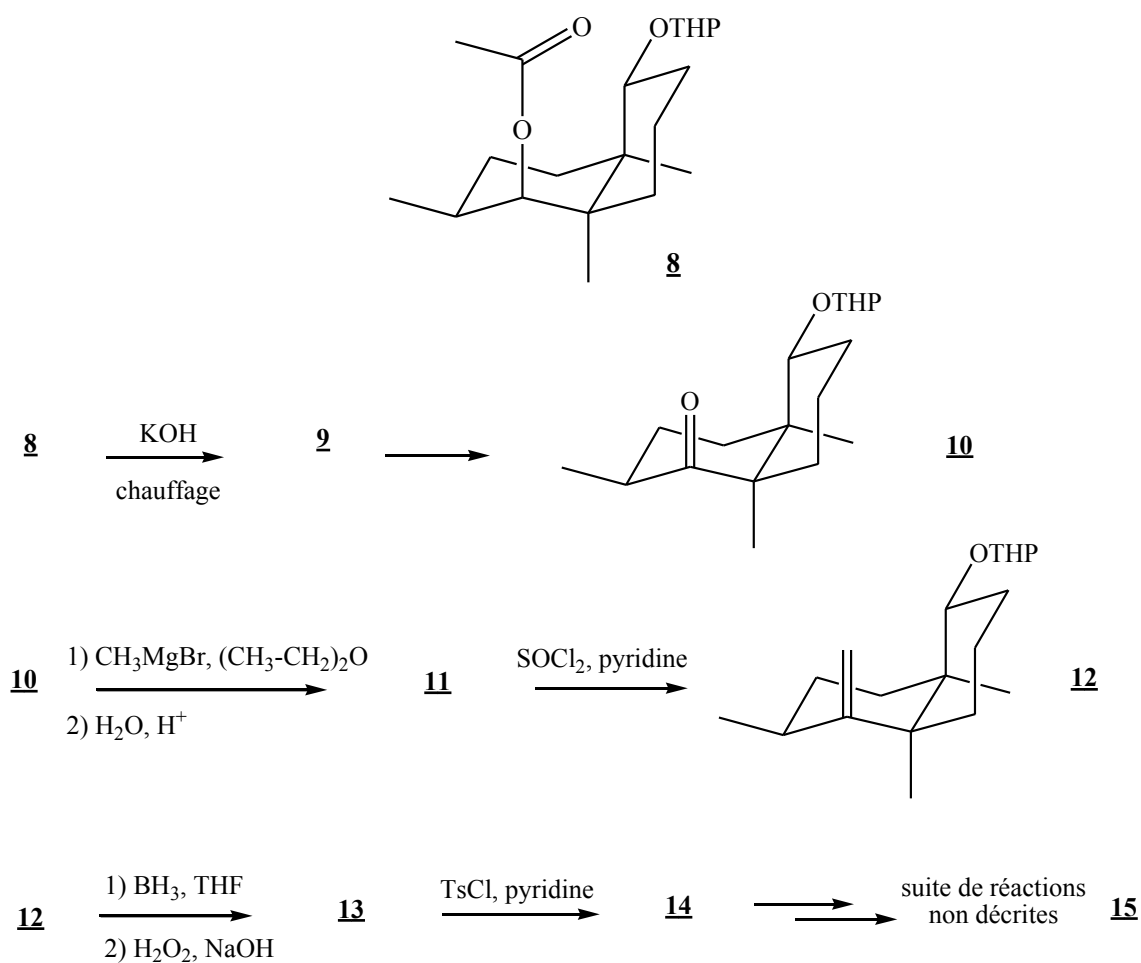
On effectue ensuite la synthèse de la warfarine, dont le bilan est le suivant :



3. La réaction précédente conduit à un mélange racémique. En quoi consiste un tel mélange ?
4. On estime que la (*S*)-warfarine est 5 fois plus puissante comme anticoagulant que la (*R*)-warfarine. Représenter la (*S*)-warfarine sans ambiguïté, une brève justification est demandée.
5. Proposer un schéma réactionnel pour cette réaction.

Entraînement 3 *e3a-Polytech PC 2021*

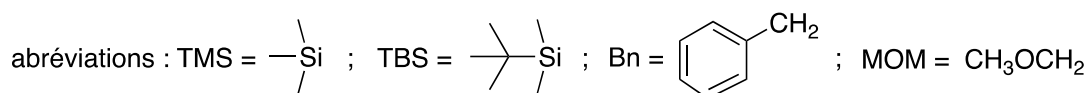
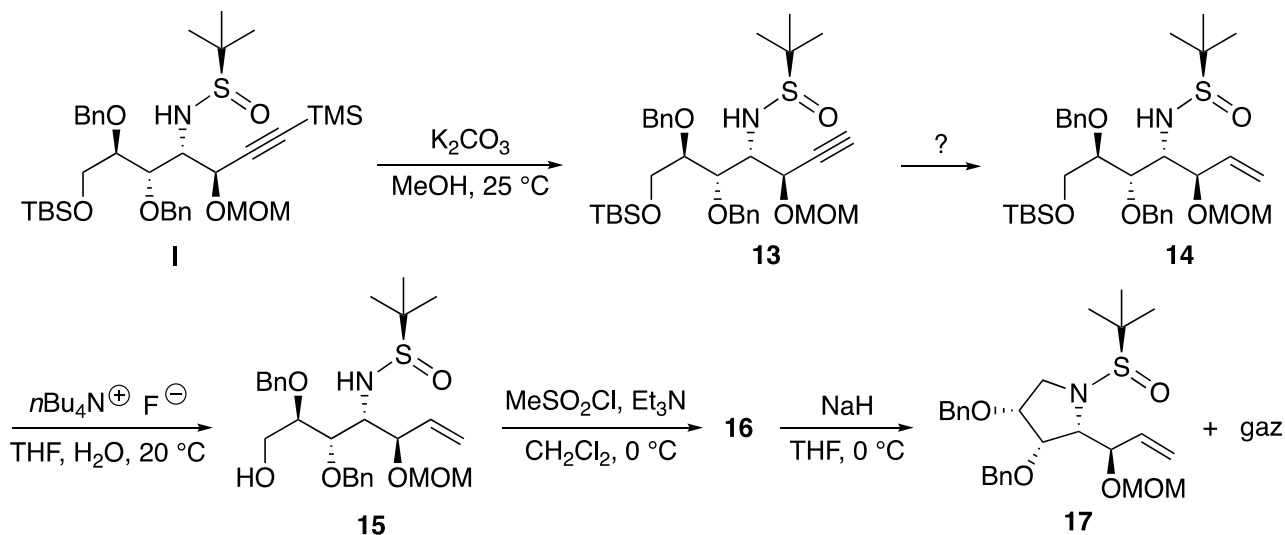
La (-)-seychellène est un composé minoritaire dans l'huile essentielle de Patchouli. Une partie de sa synthèse est reproduite ci-dessous.



1. Proposer un mécanisme de la réaction **8** → **9**.
2. Proposer un réactif permettant de réaliser la réaction **9** → **10**.
3. Donner les représentations des molécules **11**, **13** et **14**.

Entraînement 4 CCINP PC 2021

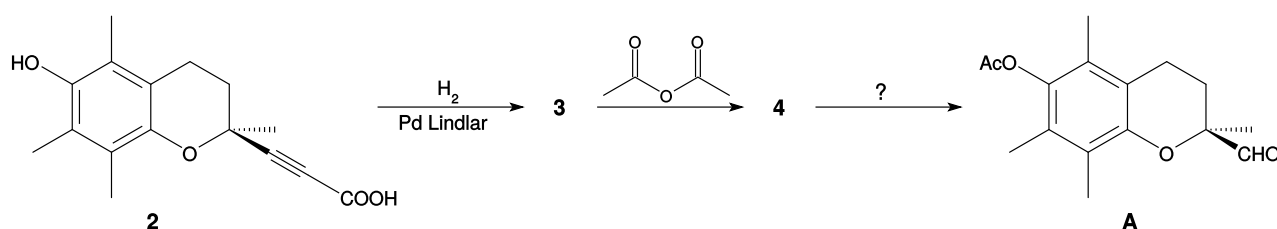
La (-)-swainsonine est un alcaloïde toxique présent dans plusieurs espèces de plantes à fleurs de l'ouest de l'Australie et du sud des États-Unis d'Amérique qui sont responsables de l'intoxication des bétails. De nombreux groupes de recherche à travers le monde ont mis au point des synthèses de cette molécule afin d'étudier sa bioactivité.



1. Proposer des conditions opératoires pour réaliser la transformation **13** → **14**.
2. Lors de la transformation **14** → **15**, il y a création d'une liaison silicium-fluor très forte. Proposer un mécanisme d'addition-élimination (A-E) faisant intervenir un atome de silicium hypervalent pour rendre compte de la formation du produit désilylé **15**.
3. Donner une représentation spatiale topologique du produit **16** obtenu par réaction de l'espèce **15** avec le chlorure de méthanesulfonyle, nommé aussi chlorure de mésyle (MeSO₂Cl), en présence de triéthylamine (Et₃N). Expliquer l'intérêt de la transformation **15** → **16**.
4. Indiquer le gaz se dégageant lors de la transformation **16** → **17**. Proposer un mécanisme rendant compte de la formation de l'espèce **17**.

Entraînement 5 AISP 2018

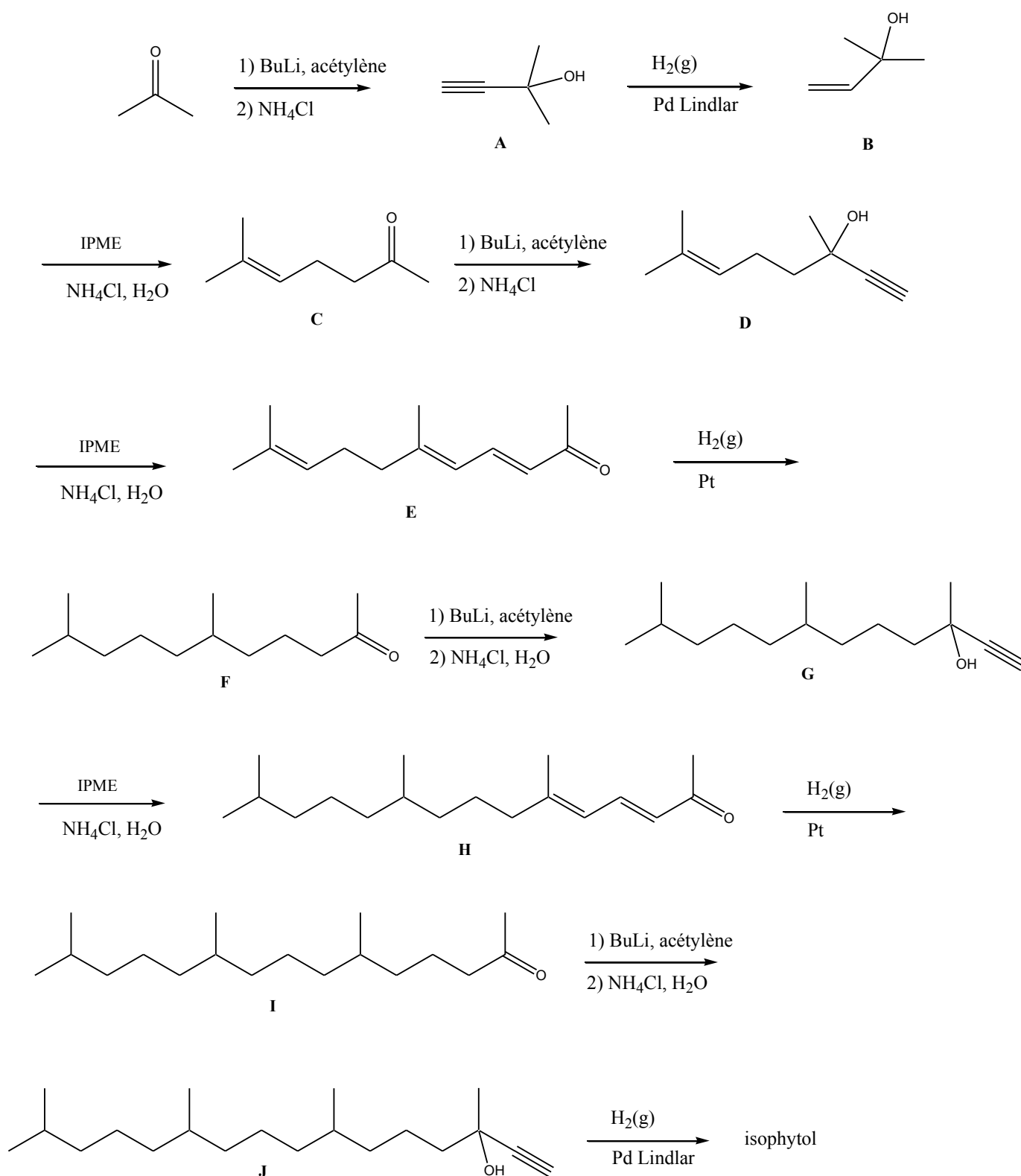
La préparation de l'intermédiaire A, intervenant dans la synthèse de la vitamine E, met ensuite en jeu les étapes suivantes :



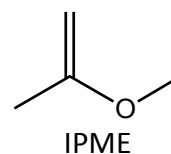
Donner la structure de **3** en précisant sa stéréochimie. Préciser la structure de **4** et détailler le mécanisme de sa formation.

Entraînement 6 *Agro-Véto 2018*

La synthèse de la vitamine E, un des agents antioxydants les plus rencontrés dans les crèmes anti-rides, nécessite au préalable la synthèse de l'isophytol dont voici le schéma de synthèse global à partir de la propanone :



IPME est l'acronyme de isopropénylméthyléther dont la formule topologique est représentée ci-contre.



La formation du composé **A** se déroule en deux étapes. Lors de la première étape le butyllithium (noté BuLi) agit en tant que base forte sur l'acétylène (ou éthyne) pour former un carbanion, l'ion acétylure. On ajoute alors lentement à la solution obtenue de la propanone anhydre. A la suite de cette première étape on ajoute une solution de chlorure d'ammonium afin d'aboutir au composé **A**.

1. Donner l'équation de la réaction entre le butyllithium et l'acétylène.
2. Pour décrire le mécanisme de la deuxième partie de cette première étape choisir parmi les mots suivants : élimination, addition, substitution, nucléophile, électrophile.
3. Détailler alors le mécanisme de la réaction entre l'ion acétylure et la propanone.
4. Préciser le rôle de la solution de chlorure d'ammonium ajoutée lors de cette deuxième étape.

La formation de **B** résulte de la réduction partielle de l'alcyne présent dans **A** à l'aide d'un catalyseur empoisonné : le Palladium de Lindlar.

5. Justifier le terme « empoisonné ».
6. Rappeler l'action d'une hydrogénation catalytique en présence de platine sur du 1,2-diméthylcyclohexène. Préciser la caractéristique stéréochimique de cette réaction.
7. Préciser la structure de l'isophytol.

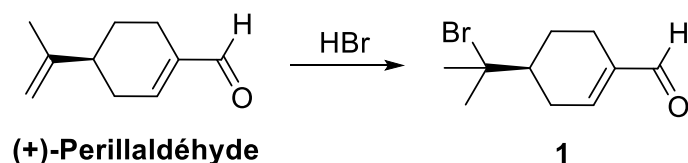
Au cours de la formation du composé **C** on observe l'apparition furtive d'un intermédiaire carbocationique. Ce dernier est relativement stable et provient de la décomposition du composé **B** en milieu acide. L'action de l'isopropénylméthyl éther sur ce carbocation conduit au composé **C** ainsi qu'à la formation de méthanol.

8. Ecrire l'équation de formation du carbocation.
9. Justifier la stabilité du carbocation formé.
10. Indiquer le mécanisme de formation du composé **C**.
11. Nommer le composé **C** selon la nomenclature officielle.

Constantes d'acidité : $\text{BuH/Bu}^- \text{ p}K_a = 50$; $\text{RC}\equiv\text{CH/RC}\equiv\text{C}^- \text{ p}K_a = 25$

Entraînement 7 ENS Paris PC 2021

L'aromadandrène est un sesquiterpène d'origine naturelle qui contribue à la forte odeur et à l'arôme particulier du piment jamaïcain. Celui-ci peut être préparé en 11 étapes à partir du (+)-perillaldéhyde, monoterpène aisément obtenu par extraction d'une plante d'origine asiatique. La première étape de cette synthèse est représentée ci-dessous.



Proposer un mécanisme pour la formation de **1**.

Détail amusant : cette même séquence a été proposée dans le sujet e3a-Polytech PC l'année suivante, mais pour cette étape le mécanisme était fourni :-).