

PCSI

Chimie Organique

Cours

Travaux Dirigés

Partie 2

B) Composés éthyléniques

I - Généralités

II - Réaction d'addition

- A - Addition des acides halogénés
- B - Addition de H₂O (hydratation) en présence de H⁺
- C - Addition des halogènes
- D - Hydrogénéation catalytique
- E - Addition radicalaire

III - Réactions d'oxydation

- A - Epoxydation : Addition des peracides (RCO₃H)
- B - Formation de diols à partir des époxydes : hydroxylation
- C - Formation de diols par KMnO₄ dilué
- D - Ozonolyse
- E - Oxydation par KMnO₄ concentré à chaud

C) Composés Organométaliques

I - Généralités

II - Magnésiens (Réactif de Grignard)

III - Réactions secondaires des magnésiens :

- A - Réaction de Würtz
- B - Enolisation
- C - Réduction

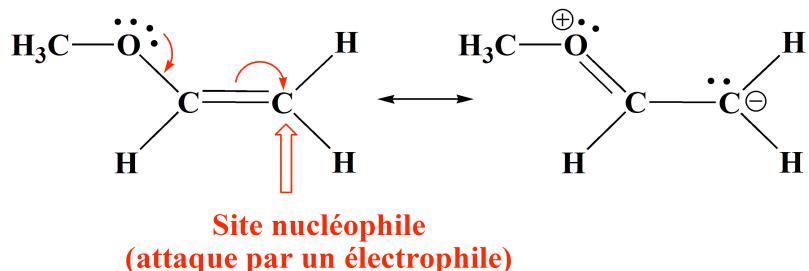
B) Composés éthyléniques

I – Généralités : Réactivité de la double liaison

Rappel des effets des substituants sur la réactivité

Substituants donneurs d'électrons :

- Ils renforcent la densité électronique à l'autre extrémité de la double liaison et augmentent sa réactivité vis à vis d'un électrophile.

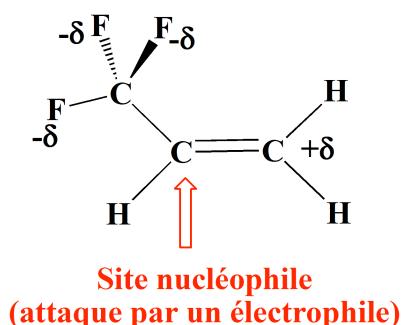


=> L'effet mésomère donneur de l'atome d'Oxygène est supérieur à la polarisation due à l'électronégativité de ce même atome d'Oxygène

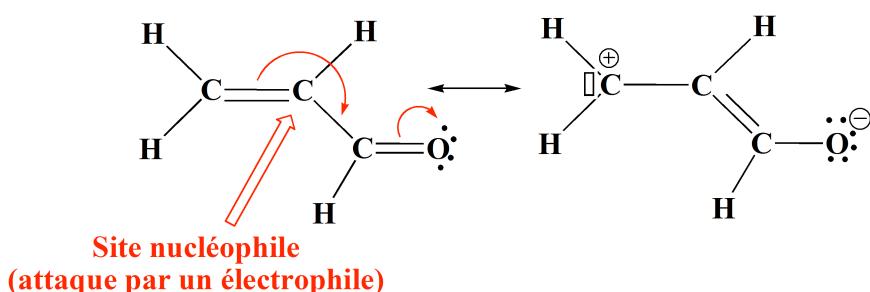
- L'attaque par un réactif électrophile sera facile et celui-ci se fixera à l'extrémité où la densité électronique sera la plus forte.

Substituants attracteurs d'électrons :

- Ils diminuent la densité électronique à l'autre extrémité de la double liaison et diminuent sa réactivité vis à vis d'un électrophile :

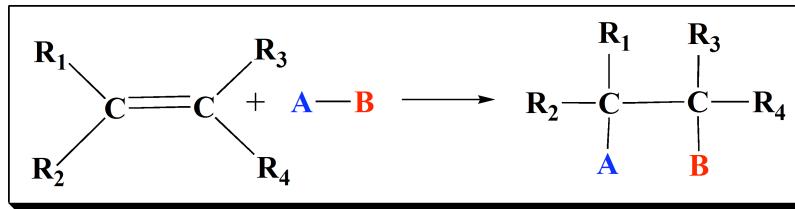


=> l'atome de Fluor, très électronégatif fait apparaître une charge $\delta+$ sur le carbone le plus éloigné.



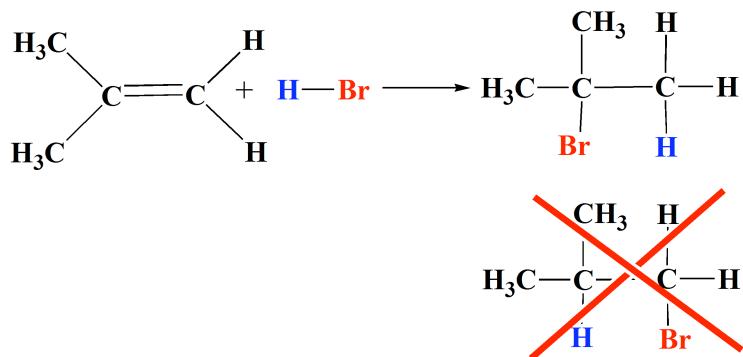
=> L'effet mésomère attracteur du carbonyle ($C=O$) désactive la double liaison vis à vis de l'attaque par un réactif électrophile.

II – Réactions d'addition



Deux problèmes se posent :

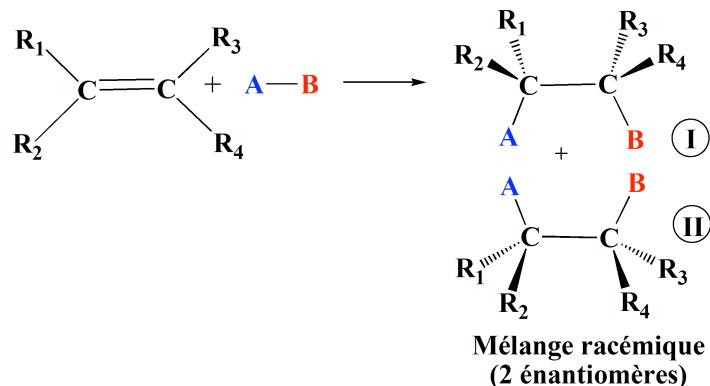
=> La direction de l'addition lorsque les réactifs sont dissymétriques :



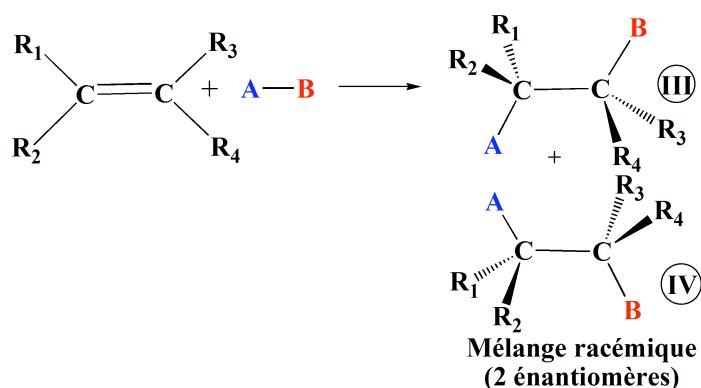
=> Le déroulement stéréochimique de l'addition :

Si on forme 2 carbones asymétriques, on peut obtenir jusqu'à 4 stéréoisomères

Additions stéréospécifiques :

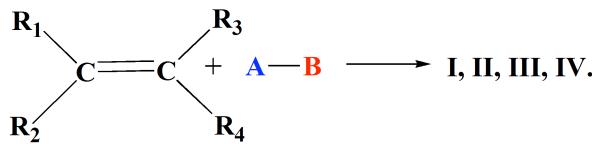


=> **Addition Anti :**

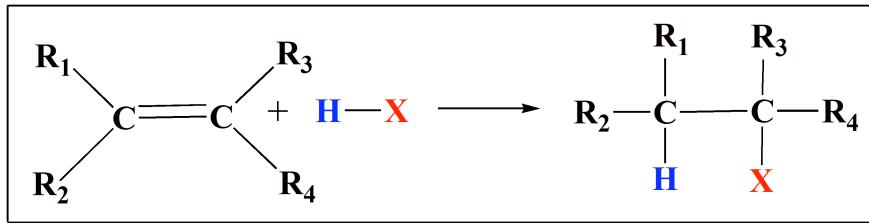


Additions non-stéréospécifiques :

On obtient 4 stéréoisomères



A - Additions des acides halogénés :

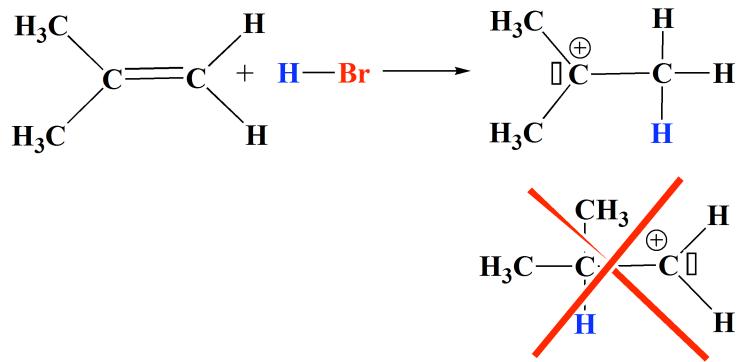


1 - Caractéristiques de la réaction

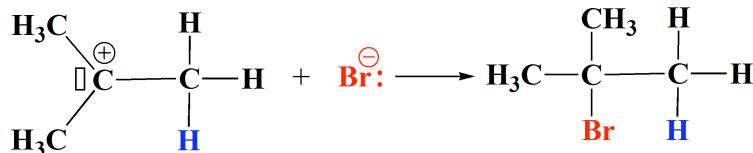
- la vitesse est d'autant plus grande que la liaison est **riche en électrons**,
- lorsque la double liaison est substituée de façon dissymétrique par des groupes alkyles, on observe la **fixation de l'halogène sur l'atome de Carbone le plus substitué**,
- des nucléophiles présents dans la solution peuvent entrer en compétition avec l'atome d'halogène,
- la réaction est **non stéréospécifique** : si on forme 2 carbones asymétriques, on obtient les 2 configurations absolues *R* et *S* pour chacun des carbones

2 - Mécanisme

- Addition de H^+ pour former **le carbocation le plus stable**,

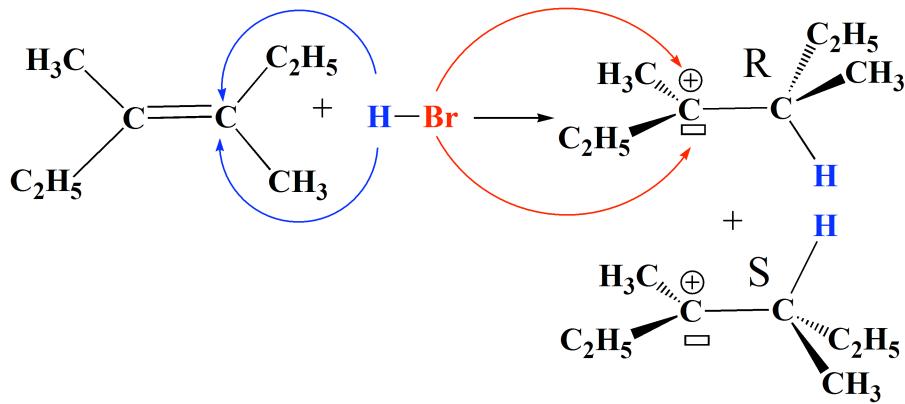


Le carbocation est attaqué par Br^- (ou par d'autres nucléophiles tels que le solvant)



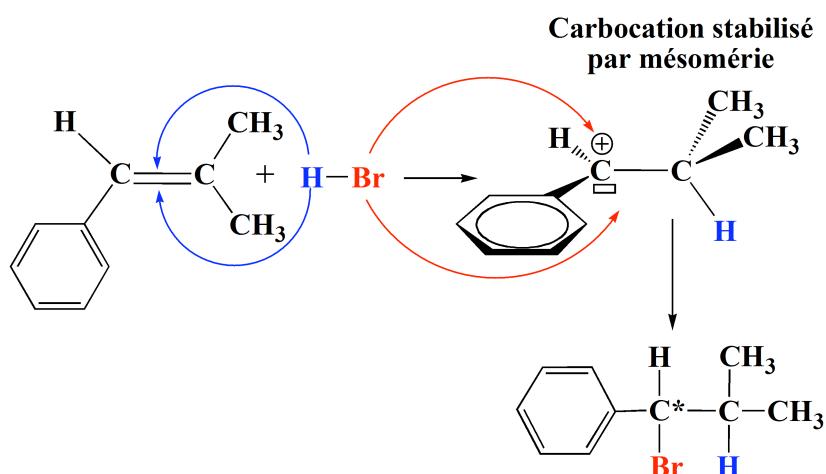
3- Conséquences stéréochimiques du mécanisme

=> H^+ attaque de part et d'autre du plan de la double liaison :

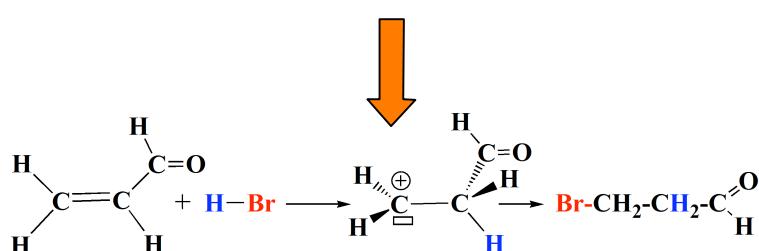
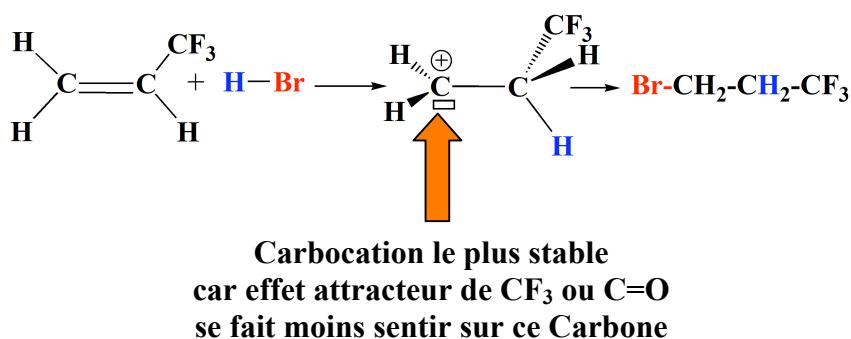


- Br^- attaque de part et d'autre des deux carbocations :
=> On obtient 4 stéréoisomères *SR, RR, RS, SS*

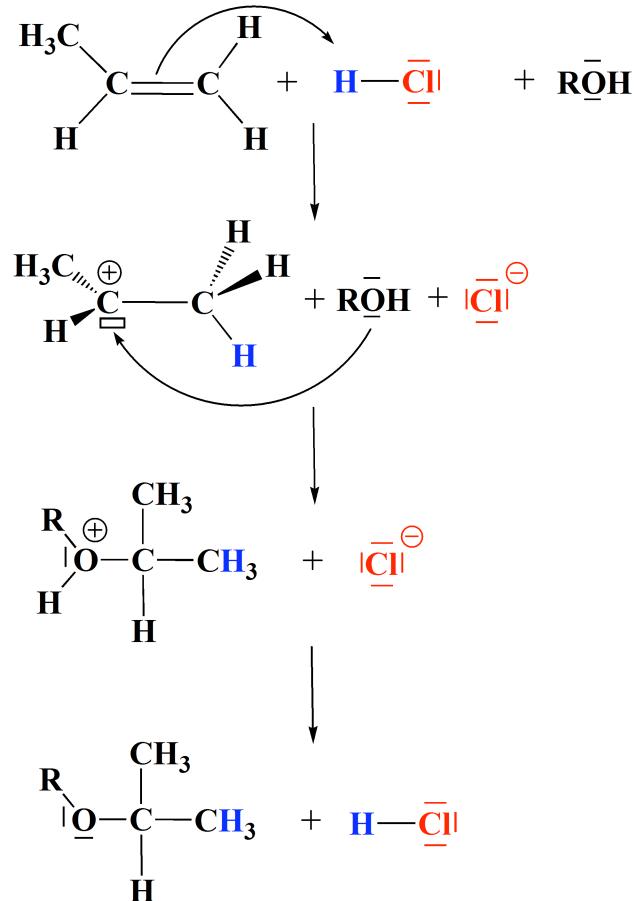
4- Exemples d'orientation d'additions



- Br^- attaque de part et d'autre du plan du carbocation :
=> On obtient un mélange racémique



5 - Compétition avec un autre nucléophile : formation d'éther

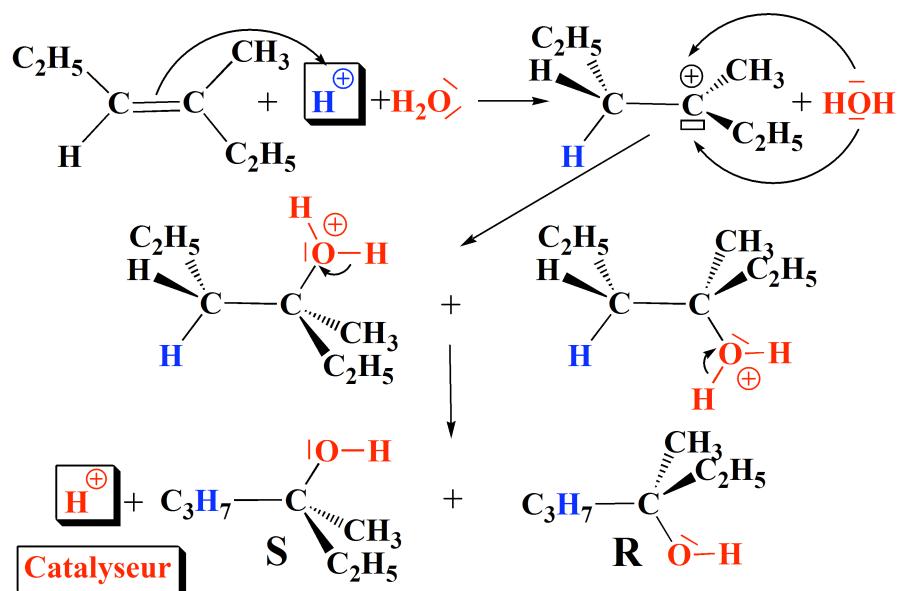


B - Addition de H_2O en présence d'ion H^+ :

1 - Caractéristiques de la réaction.

- Catalysée par les acides forts (catalyse spécifique)
- Autres caractéristiques identiques à celles de l'addition des hydracides
-

2 - Mécanisme.



3 - Stéréochimie.

- Réaction non stéréospécifique.

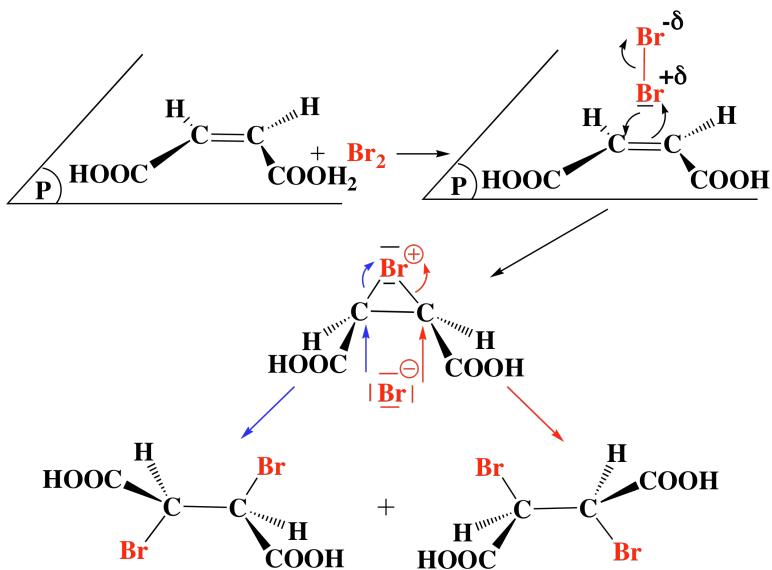
=> On obtient pour chaque carbone asymétrique formé les configurations *R* et *S*

C - Addition des halogènes.

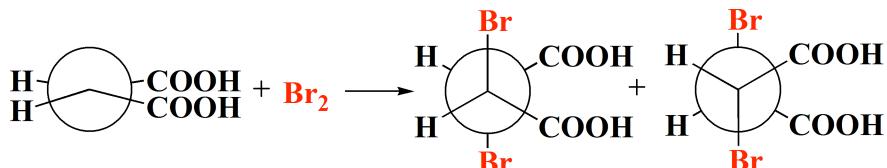
1 - Caractéristiques de la réaction.

- Facile dans les solvants polaires,
- sa vitesse est d'autant plus grande que la double liaison est substituée par des groupes donneurs d'électrons,
- des nucléophiles présents dans la solution peuvent entrer en compétition avec le 2ème atome d'halogène,
- la réaction est **stéréospécifique** : l'addition des atome d'halogène se fait en **anti** par rapport à la double liaison.

2 - Mécanisme et conséquences stéréochimiques.

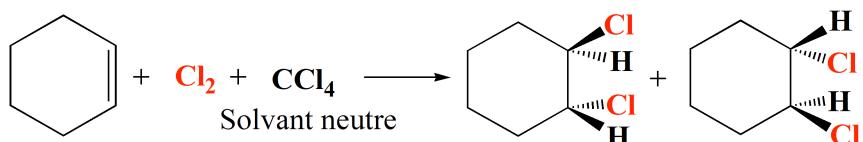


En projection de Newman :

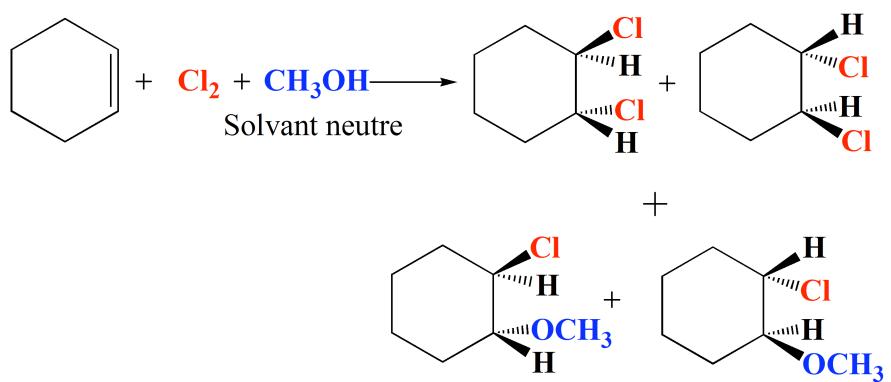


3 - Compétition avec un autre nucléophile

- Réaction en présence d'un solvant neutre CCl_4 :



- Réaction en présence d'un solvant nucléophile CH_3OH :



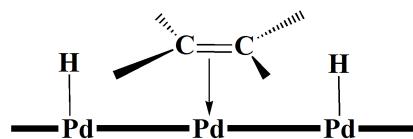
D - Hydrogénéation catalytique

1 - Caractéristiques de la réaction :

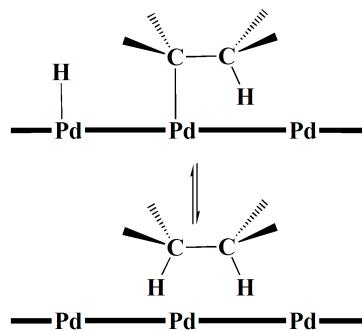
- L'alcène en solution réagit avec l'hydrogène dissous en présence d'un catalyseur finement divisé (Pd, Pt, Ni),
- c'est une réaction **stéréospécifique** : l'addition d'hydrogène se fait en syn par rapport à la double liaison

2 - Mécanisme et conséquences stéréochimiques

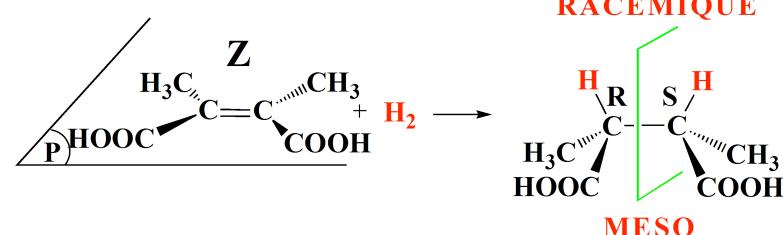
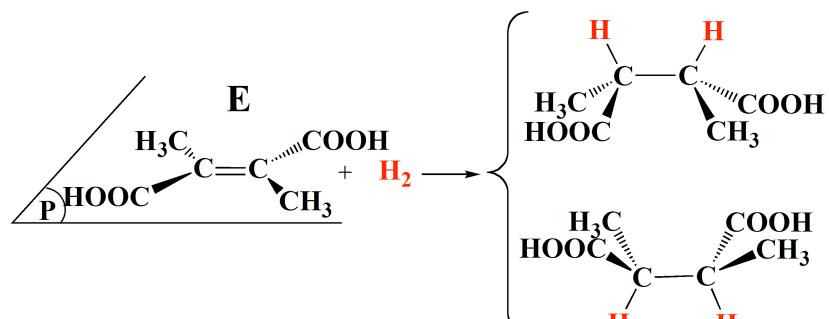
- L'hydrogène est adsorbé à la surface du catalyseur sous forme atomique,
- l'alcène est coordonné au métal par son doublet d'électrons p (π)



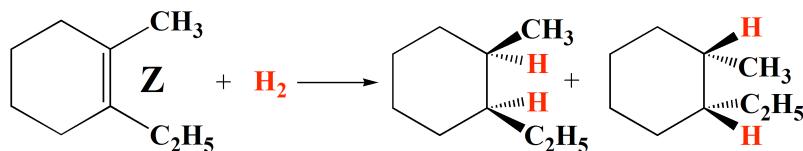
L'alcène réagit avec l'hydrogène et est désorbé :



l'addition d'hydrogène se fait en syn par rapport à la double liaison :



Possède 2C* avec des substituants identiques et un plan de symétrie

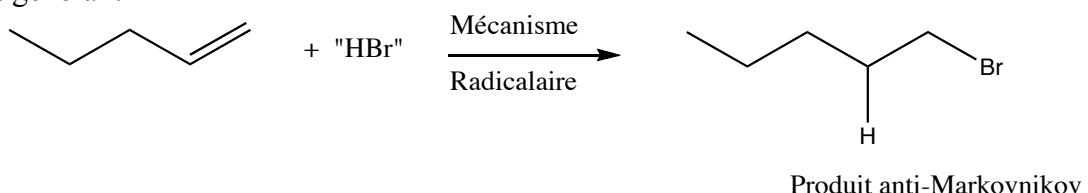


Mélange racémique de deux énantiomères

E - Addition radicalaire :

L'addition radicalaire conduit souvent à la formation d'un produit selon la règle anti-Markovnikov (effet KHARASCH).

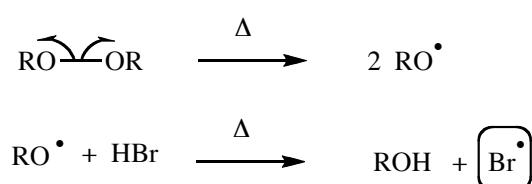
Schéma général :



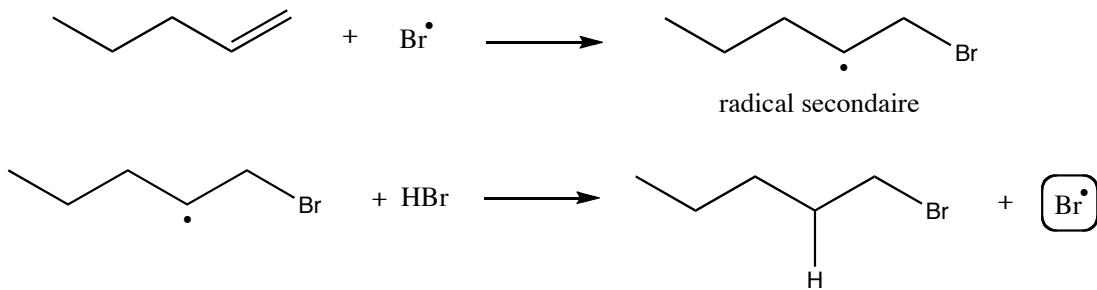
L'attaque du radical est donc régiosélective puisqu'elle crée le radical le plus substitué (le plus stable).

Mécanisme de l'hydrobromation radicalaire.

1^{ère} étape : Amorçage



2^{ème} étape : propagation



Dernière étape : terminaison



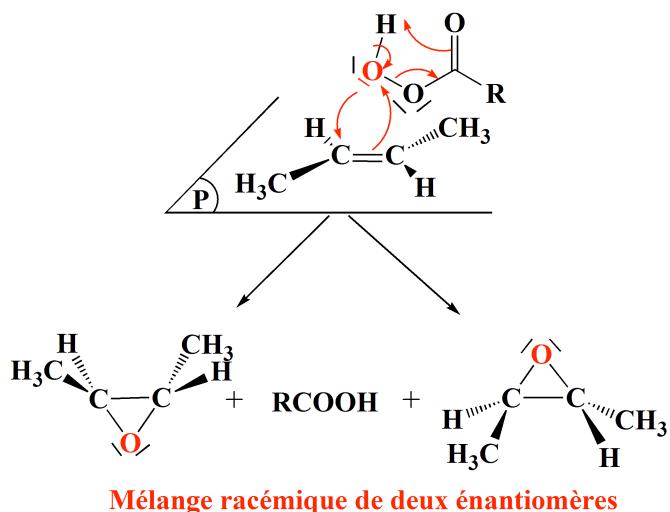
III - Réactions d'oxydation

A - Epoxydation : action des peracides (RCO_3H).

1 - Caractéristiques de la réaction :

- La réaction est facilitée :
 - Quand le groupe R de l'acide est attracteur d'électrons,
 - Quand la double liaison est riche en électrons
- C'est une réaction **stéréospécifique**.

2 - Mécanisme et conséquences stéréochimiques.

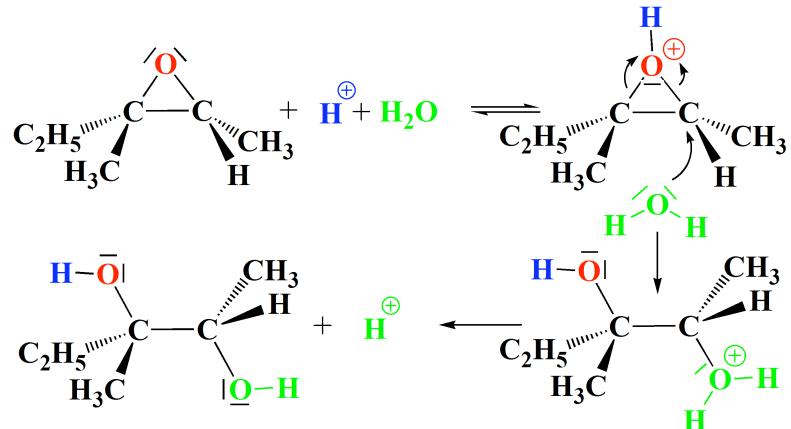


B - Formation de diols à partir des époxydes : hydroxylation

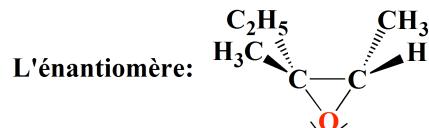
L'action de l'eau en milieu acide conduit à la formation d'un diol :

=> C'est une réaction **stéréospécifique** qui revient à l'**addition de 2 OH en anti sur la double liaison initiale**.

2 - Mécanisme et conséquences stéréochimiques.



La molécule de H_2O attaque sur le carbone le moins encombré du côté opposé à l'ouverture de l'époxyde

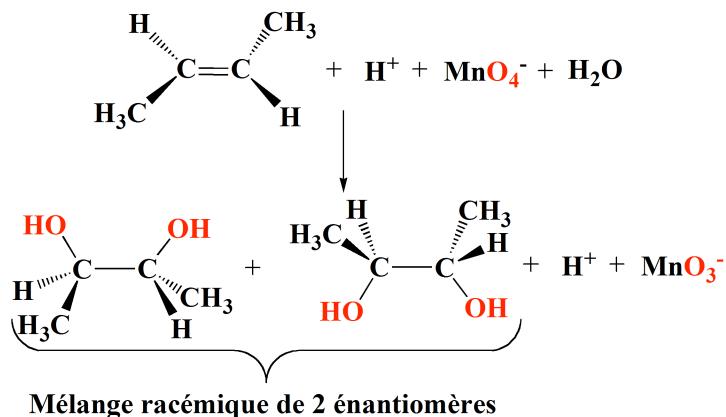


conduit au composé Enantiomère en présence de H^+ et H_2O .

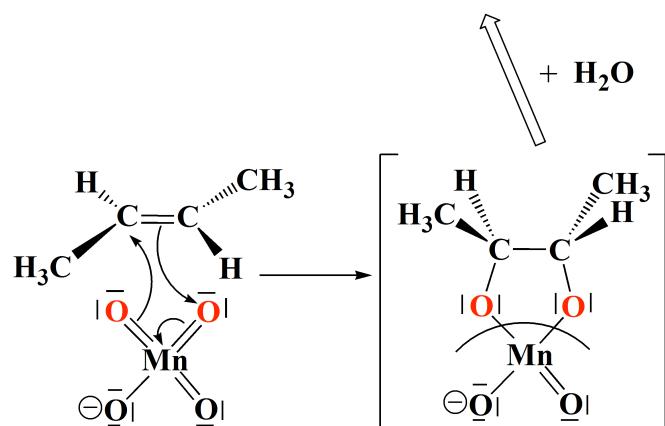
C - Formation de diols : action de KMnO_4 dilué.

La réaction de KMnO_4 en solution aqueuse fortement diluée et à froid, conduit à la formation d'un diol

=> C'est une réaction stéréospécifique : les 2 OH s'additionnent en syn sur la double liaison.



Mécanisme :

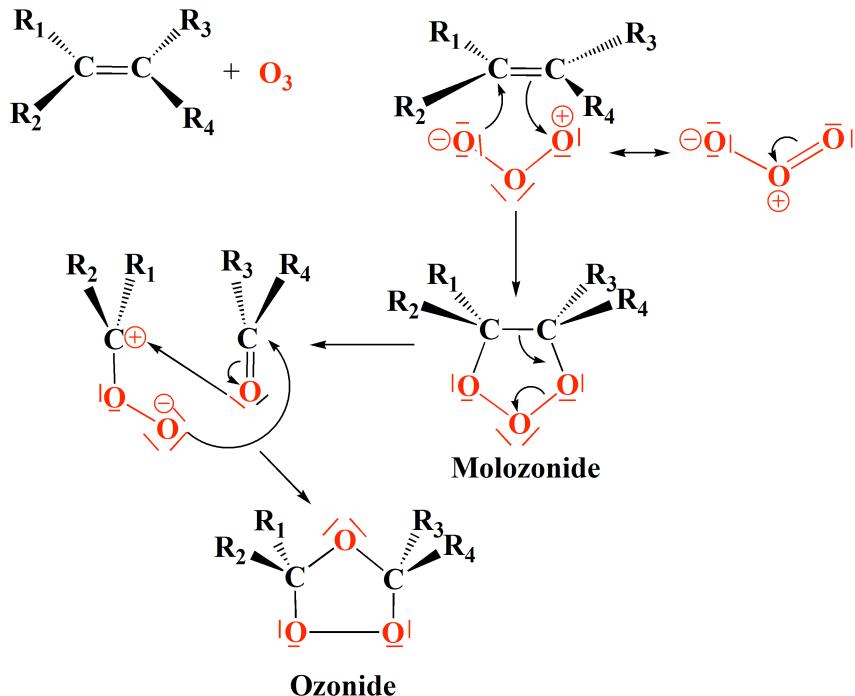


D - Ozonolyse

C'est une réaction qui se déroule en 2 temps successifs :

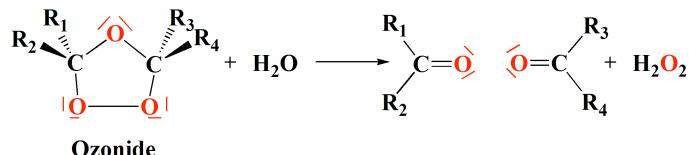
- réaction de l'ozone avec l'alcène qui conduit à un ozonide,
- addition de H₂O qui conduit à C=O :

Réaction de l'ozone avec l'alcène :



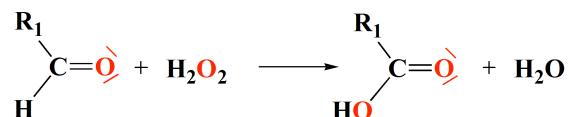
Addition d'eau : 2 procédés expérimentaux peuvent être utilisés :

a) Action de l'eau sans réducteur

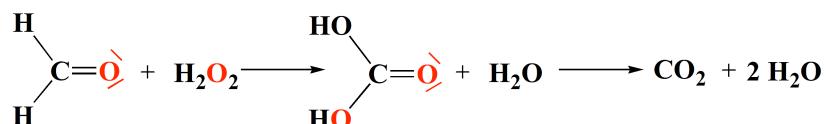


⇒ Il se forme **du peroxyde d'hydrogène** (eau oxygénée) qui est un oxydant susceptible d'oxyder les aldéhydes en acides.

⇒ Si R₂ = H on n'isole pas l'aldéhyde mais son produit d'oxydation, l'acide carboxylique correspondant :

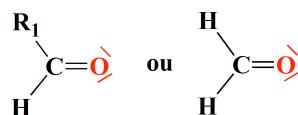


⇒ Si R₁ = R₂ = H, l'acide carbonique obtenu est immédiatement décomposé en CO₂ et H₂O :



b) Action de l'eau avec réducteur (Zn en poudre par exemple)

⇒ Le réducteur réduit le **peroxyde d'hydrogène** formé, et dans ce cas, si R = H on isole bien l'aldéhyde formé :



E - Oxydation par KMnO₄ concentré et à chaud.

Le permanganate de potassium, concentré, à chaud, et en milieu acide :

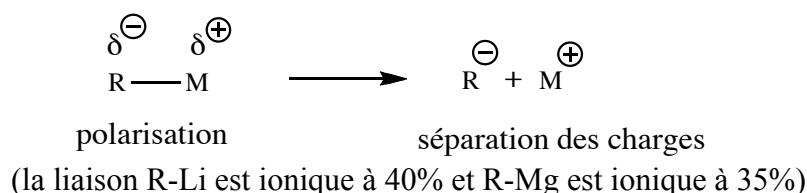
- ⇒ **Oxydant fort** capable de rompre les doubles liaisons
- ⇒ On obtient des dérivés carbonylés identiques à ceux obtenus dans le cas d'une **ozonolyse** dont l'**hydrolyse** est effectuée dans des **conditions oxydantes**.

C – Composés Organométalliques

I - Généralités

Les organométalliques sont des molécules organiques sur lesquelles un métal a été placé.

Cas du **Li, Mg, Cu et Zn**. Les composés organométalliques sont représentés sous la forme suivante : R-M (M étant le métal). La liaison R-M est polarisée de la façon suivante :



Les organométalliques sont utilisés comme bases fortes et comme source de Nucléophiles.
Hydrolyse des composés organométalliques :

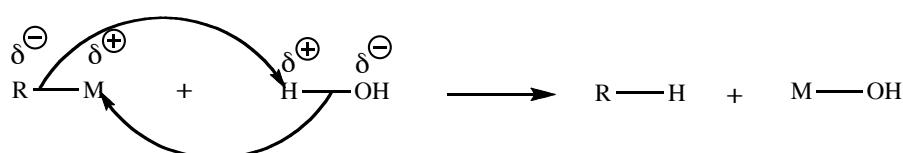
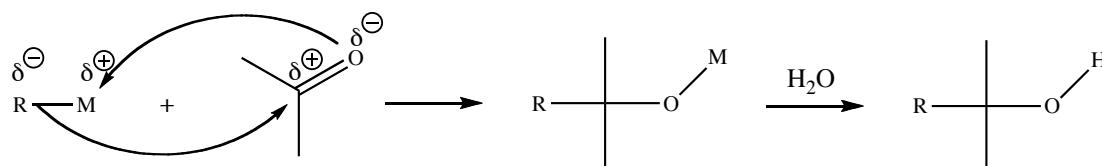


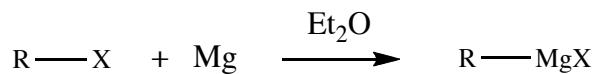
Schéma général des synthèses d'alcools à partir d'aldéhydes, cétones grâce aux organométalliques :



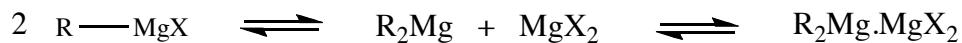
II - Magnésiens (Réactif de Grignard)

Comme tous les organométalliques, le solvant ne doit pas être protique.

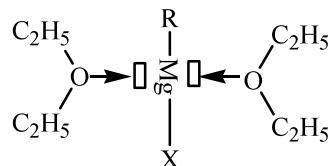
Préparation :



La particularité du magnésium est qu'il est un acide de Lewis. Il faut donc utiliser un solvant qui va le rendre plus stable. En effet, la liaison carbone magnésium est à la fois ionique et covalente, il en résulte un équilibre dit « équilibre de Schlenk »

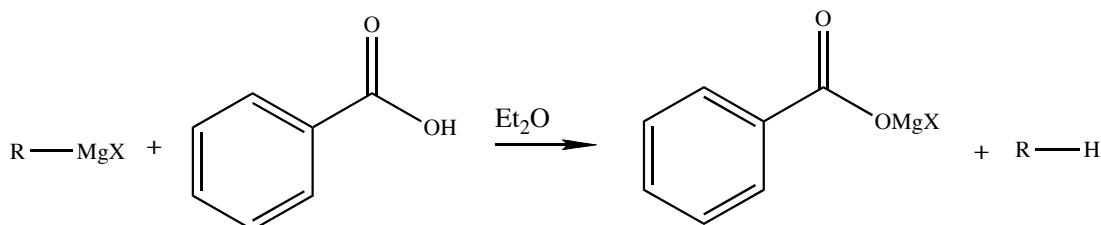


Si l'éther coordine le magnésien, celui-ci ne suit pas cet équilibre et le magnésien est sous la forme RMgX .



Remarque : avant d'être utilisé comme nucléophile, les magnésiens sont d'abord des bases fortes. Ils peuvent donc arracher facilement des protons.

Exemple :



Caractère nucléophile des magnésiens :

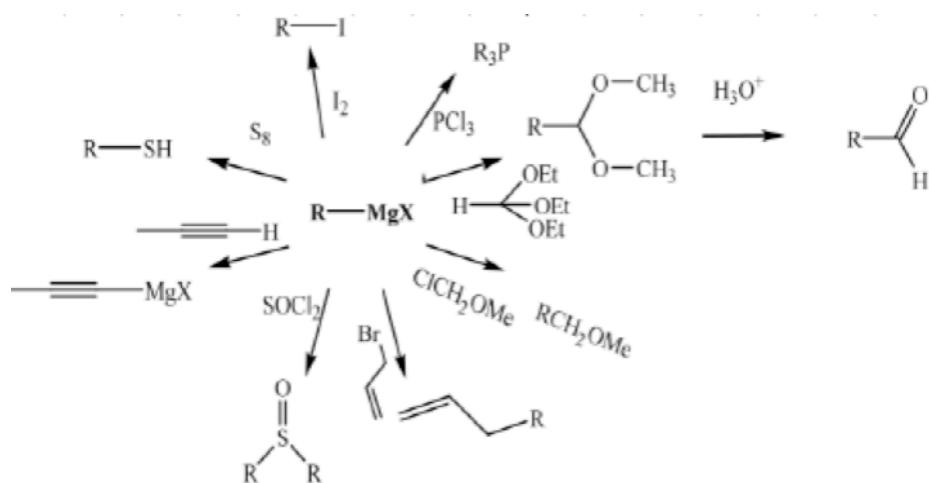
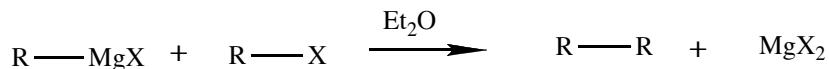


Tableau des réactions avec un réactif de Grignard (RMgX)

Réactif	Produit
Dérivés halogénés ($\text{R}'\text{X}$)	$\text{R}-\text{R}'$
Alcools	Réaction acido-basique (déprotonation)
Acides carboxyliques	Réaction acido-basique (déprotonation)
Esters	Alcool tertiaire
Amines	Réaction acido-basique (déprotonation)
Aldéhydes	Alcool secondaire
Cétones	Alcool tertiaire
Eau	Alcane ($\text{R}-\text{H}$)
Alcènes	Pas de réaction sur les doubles liaisons
Alcyne	Pas de réaction sur les triples liaisons
Alcyne vrais	Réaction acido-basique (déprotonation)
Dioxyde de carbone (CO_2)	Acide carboxylique
Monoxyde de carbone	Aldéhyde
Nitriles (avec hydrolyse acide)	Cétone
Epoxydes	Alcool

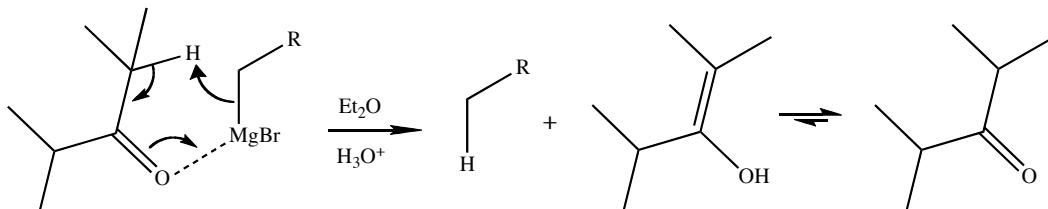
III - Réactions secondaires des magnésiens :

A- Réaction de Würtz



B - Enolisation

Dans le cas des carbonyles, il y a énolisation du substrat par l'organomagnésien (base forte).

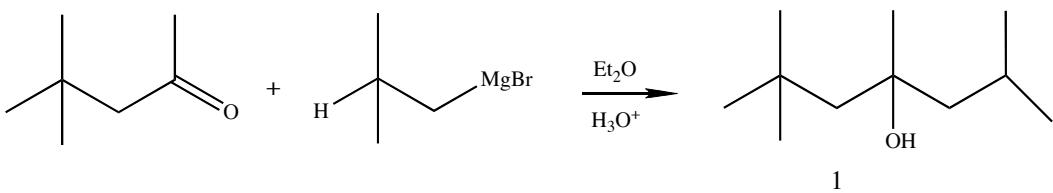


L'énol se tautomérise rapidement pour redonner la cétone de départ. Le pourcentage d'énolisation dépend du solvant utilisé. Dans des solvants très solvatants comme HMPT (hexaméthylphosphotriamide), le pourcentage d'énolisation peut devenir très élevé.

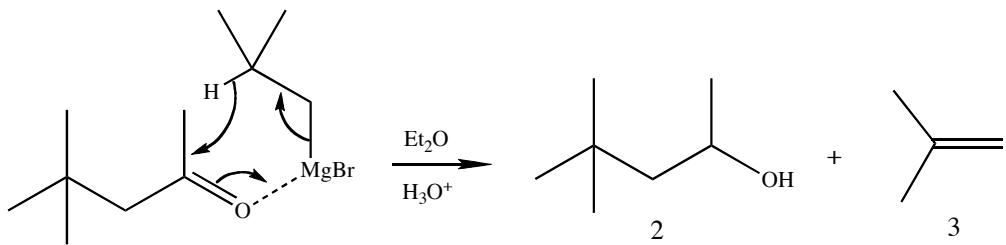
C - Réduction

Cette réaction intervient spécialement lorsque l'organomagnésien possède un atome d'hydrogène sur l'atome de carbone en β . La réaction entre la 4,4-diméthylpentan-2-one et le bromure de 2-méthyléthylemagnésium suivie d'hydrolyse, fournit trois produits : A côté de l'alcool tertiaire (1)

qui provient de l'addition de l'organomagnésien sur la cétone, on obtient un alcool secondaire (2) et du méthylpropène (3).



On interprète la formation de (2) et (3) par une réaction de réduction de la cétone impliquant l'addition nucléophile d'un ion hydrure de l'organomagnésien sur le groupe carbonyle.



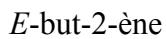
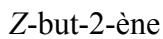
Travaux Dirigés

Composés éthyléniques

I – ADDITION

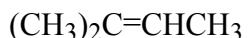
1 - Addition des halogènes : X_2

Quels sont les produits résultant de l'addition de Br_2 sur les composés suivants ?

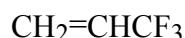


2 - Addition des hydracides (HX) et hydratation en milieu acide

a) Déterminer les produits majoritaires résultant de l'addition de HBr sur les produits suivants :



b) Quels sont les produits majoritaires obtenus par action de l'eau en milieu acide sur les composés suivants ?



3 - Addition de dihydrogène sur catalyseur (H_2 en présence de Ni de Raney ou Pd/C par exemple)

Quels sont les produits résultant de l'action de l'hydrogène en présence de catalyseur sur les stéréoisomères de $CH_3CBr=CBrCH_3$

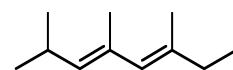
II – OZONOLYSE

1 - a) Déterminer la structure des alcènes qui conduisent par ozonolyse (hydrolyse en milieu réducteur) respectivement à :
- CH_3CH_2CHO et $HCHO$
- CH_3COCH_3
- CH_3CHO , $CHOCH_2CH_2CHO$ et $HCHO$

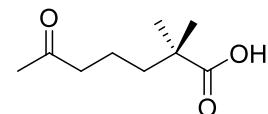
b) Quels seraient les produits obtenus par ozonolyse suivie d'une hydrolyse effectuée dans des conditions oxydantes ?

III – OXYDATION DES ALCENES

1 - Quels sont les produits d'oxydation de l'hydrocarbure ci-contre traité par $KMnO_4$ concentré et à chaud en milieu acide ?

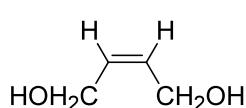


2 - L'action d'un oxydant tel que $KMnO_4$ concentré et à chaud ou $K_2Cr_2O_7$ en milieu acide sur un composé éthylénique conduit au composé ci-contre :
Quel est cet éthylénique ?



3 - L'érythritol peut être synthétisé à partir de l'alcène A par action de $KMnO_4$ en solution diluée dans l'eau.

- Combien de produits obtient-on ?
- Dessiner le(s) produit(s) en représentation de Cram.
- Combien y a-t-il de carbones asymétriques ?
- Indiquer s'il y a lieu la configuration absolue sur chacun des carbones asymétriques.
- Le(s) produit(s) obtenu(s) est(sont)-il(s) optiquement actif(s) ?



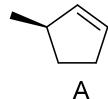
4 - Le 3-méthylcyclopentène **A** est soumis à l'action du peracide HCO_3H .

- Représenter les deux composés obtenus.

- Le mélange obtenu présente-t-il une activité optique?

Ce mélange est traité par de l'eau en milieu acide.

- Dessiner les stéréoisomères de configuration obtenus en représentation de Cram.



IV – EXERCICES

1 - Les hydrocarbures **A**, **A'**, **B**, **C**, **D** et **E** ont même formule brute C_5H_{10} . Le traitement à l'ozone suivi d'une hydrolyse dans les conditions oxydantes donne :

A et **A'** : 2 acides carboxyliques.

B* et **C** : CO_2 + acide carboxylique.

D : CO_2 + cétone.

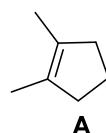
E : cétone + acide carboxylique.

* **B** donne du pentane par hydrogénéation catalytique.

- Identifier chacun de ces hydrocarbures.

2 - a) Le 1,2-diméthylcyclopentène **A** est traité par du dihydrogène, de façon à obtenir un (des) hydrocarbure(s) **B**.

- Préciser les conditions expérimentales et la stéréochimie de la réaction.



- Donner une représentation en perspective du (des) produit(s) **B**.

- Discuter de l'activité optique du (des) produit(s) obtenu(s).

b) On traite le composé **A** par le dibrome et on obtient un (des) produit(s) **C**.

Mêmes questions qu'en **a)** (supprimer les conditions expérimentales).

c) On traite le composé **A** par l'acide chlorhydrique et on obtient un (des) produit(s) **D**.
Mêmes questions qu'en **b)**.

3 - L'hydrogénéation catalytique en présence de nickel de Raney du (*E*)-2,3-dibromopent-2-ène ($\text{CH}_3(\text{Br})\text{C}=\text{C}(\text{Br})\text{C}_2\text{H}_5$) conduit à deux produits **1** et **2**.

a) Déterminer les configurations absolues de leurs carbones asymétriques. Quelle relation d'isomérie existe-t-il entre **1** et **2** ?

b) A partir de quel composé éthylénique de formule brute C_5H_{10} peut-on former **1** et **2** par addition de Br_2 ?

4 - Les hydrocarbures **1** à **4** sont des isomères de formule brute C_4H_8 . Leur ozonolyse effectuée dans des conditions non réductrices conduit à :

1 → 2 acides

2 → 2 acides

3 → acide + CO_2 + H_2O

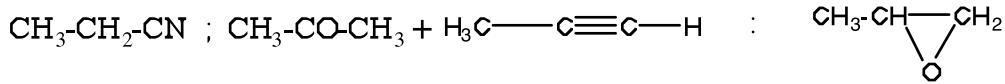
4 → cétone + CO_2 + H_2O

a) Identifier les molécules **1** à **4** sachant que le composé **1** donne un produit de type "méso" par addition de Br_2 .

b) Que donne l'action de l'ozone sur les molécules de **1** à **4** (de la question 4) si elle est suivie d'une hydrolyse en milieu réducteur ($\text{Zn} + \text{H}^+$).

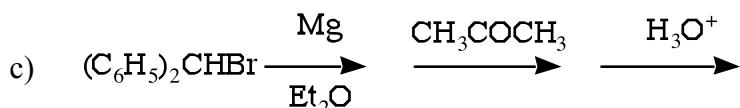
Composés organométalliques

1) Rappeler les conditions de préparation de RMgBr à partir d'un halogénure aliphatique. Quels sont les produits de réaction de CH_3MgBr en excès, suivie d'hydrolyse acide, sur les composés suivants ? Préciser, dans chaque cas, le nombre d'équivalents nécessaires.



2) i) Donner le produit obtenu majoritairement pour les réactions suivantes :

- a) $(\text{CH}_3)_2\text{CH-MgBr}$ sur $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CHO}$ suivie d'hydrolyse acide
- b) $(\text{CH}_3)_2\text{CH-MgBr}$ sur $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ suivie d'hydrolyse acide

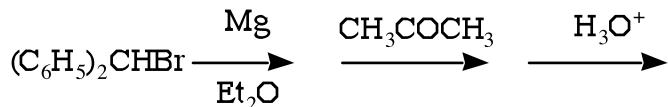


ii) Proposer des mécanismes réactionnels rendant compte des observations suivantes :

a) Par réaction de $(\text{CH}_3)_2\text{CH-MgBr}$ sur $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CHO}$ suivie d'hydrolyse acide, on observe la formation de propane et la récupération de l'aldéhyde de départ. Ces phénomènes n'ont pas lieu si on utilise $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(CH}_3)_2\text{-CHO}$ comme accepteur carbonylé.

b) Par réaction de $(\text{CH}_3)_2\text{CH-MgBr}$ sur $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ suivie d'hydrolyse acide, on observe la formation, entre autres produits, de propène et de propan-2-ol.

c) La séquence réactionnelle ci-dessous conduit, entre autres produits, à d'importantes quantités de $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH-CH-(C}_6\text{H}_5)_2$.



3) Dessiner un intermédiaire réactionnel rendant compte de la synthèse stéréosélective d'un alcool optiquement actif $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHOH-CH(CH}_3)_2$ (70% de rendement global, 82% d'excès énantiomérique) à partir des réactifs suivants :

