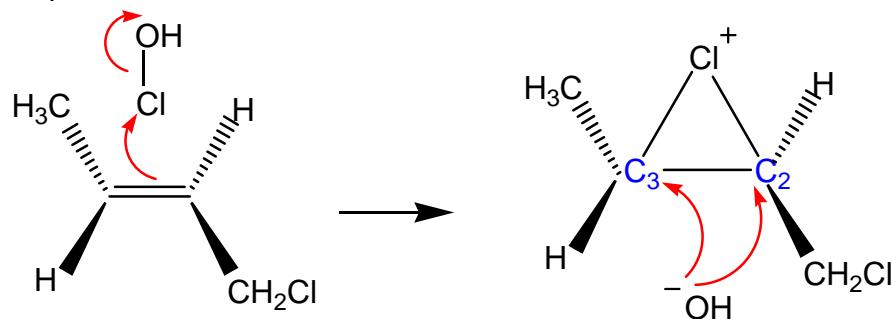


Corrigé des Travaux dirigés (2011-2012)

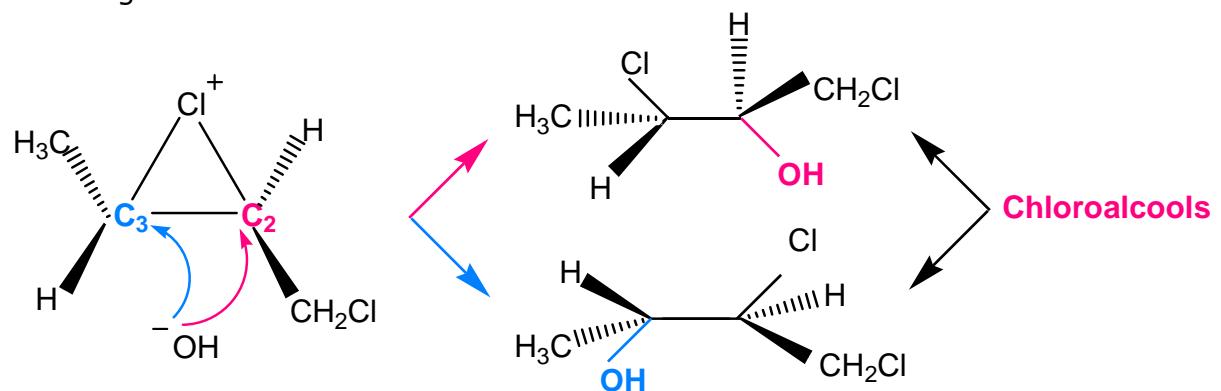
Exercice 1

Action de l'acide hypochloreux (ClOH) sur le (E) 1-chloro but-2-ène :

1^{ère} étape : L'atome de chlore (Cl^+) vient former sur le substrat un **pont halonium** par dessus la liaison C-C :



2^{ème} étape : L'ion (OH^-) attaque le pont halonium en **anti**, générant ainsi un halogéno-alcool :

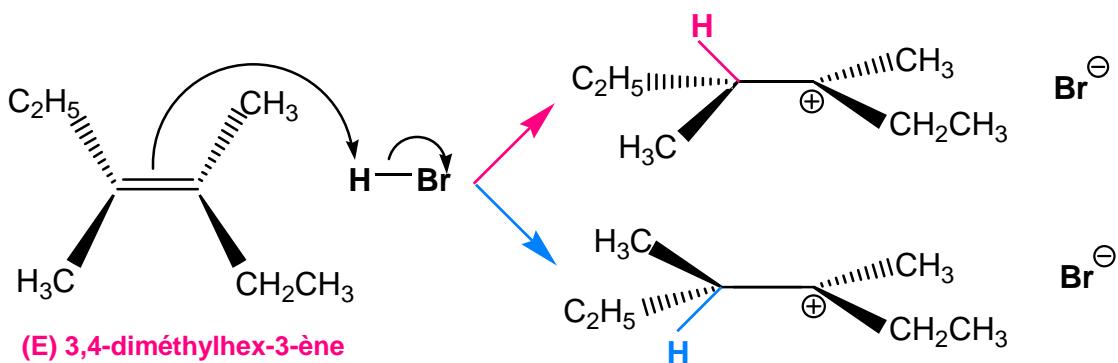


- L'addition des acides hypohalogéneux est une réaction **non-régiosélective** pour un alcène symétrique, qui peut être attaqué d'un côté ou de l'autre de la liaison C=C.
- Puisque la rotation autour de C-C est impossible, le nucléophile ne peut attaquer que d'un seul côté de la double liaison : c'est-à-dire de façon antipériplanaire "anti" au pont halonium. La réaction est **stéréosélective**.

Exercice 2

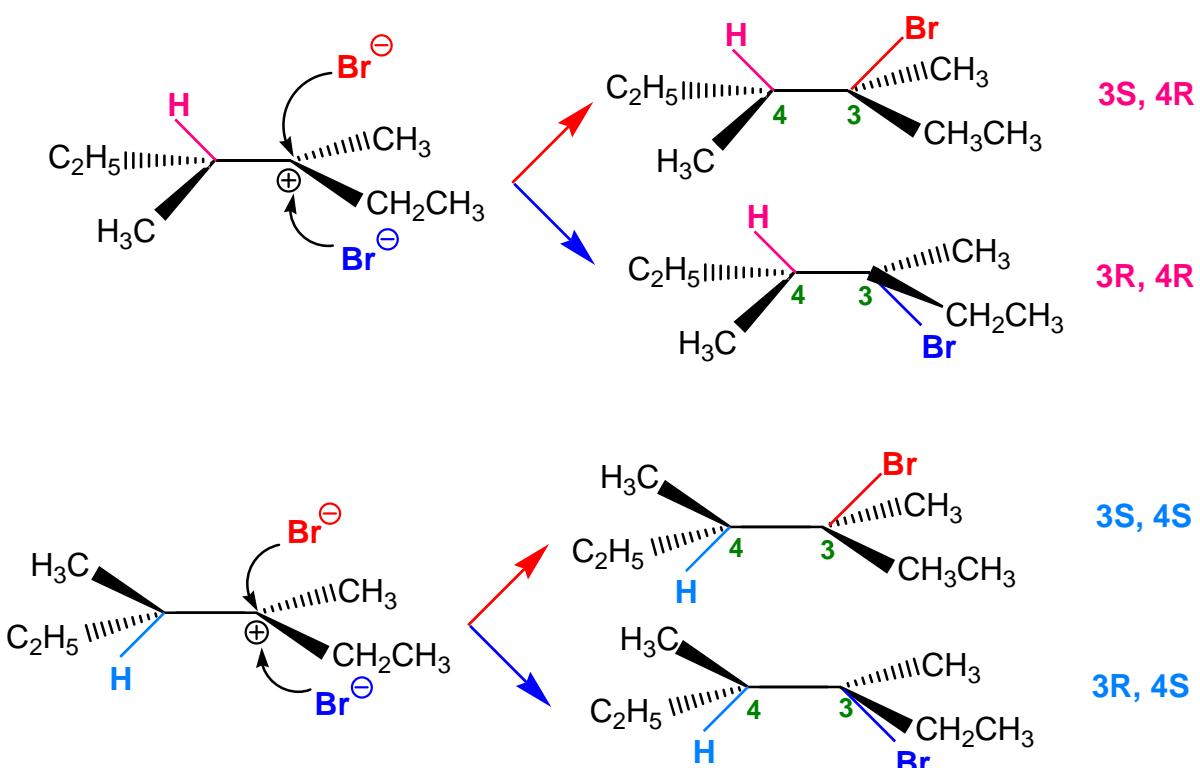
Action du bromure d'hydrogène (HBr) sur le (E)-3-méthylhex-3-ène :

1^{ère} étape : L'électrophile H^+ réagit sur les électrons π de la double liaison pour conduire à un carbocation (CC) intermédiaire :



Règle de Markovnikov: lors de l'addition électrophile ionique d'un composé $A^{\delta+}-B^{\delta-}$ sur un alcène dissymétrique, B se fixe sur le carbone le plus substitué (le moins hydrogéné).

2^{ème} étape : L'ion halogénure vient alors attaquer le carbocation pour finalement former la molécule halogénée :



On obtient $2^2 = 4$ stéréoisomères: 3S, 4R; 3R, 4R; 3S, 4S; 3R, 4S.

- **L'hydrohalogénéation** d'un alcène dissymétrique obéit à la règle de Markovnikov, le proton se fixe sur le carbone le moins substitué (le plus hydrogéné) de manière à former le carbocation le plus stable : **les effets inductifs donneurs des méthyles** stabilisent carbocation). La réaction est **régioselective**.

- On obtient tous les stéréoisomères possibles. La réaction est **non-stéréosélective**.
- On obtient les mêmes isomères de configuration à partir du **(Z)-3,4-diméthylhex-3-ène** : la réaction est **non-stéréospécifique**.

Exercice 3

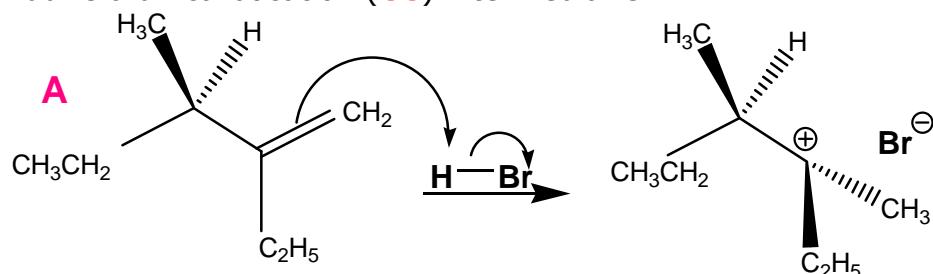
- Formule du composé **B** (majoritaire) et **C** (minoritaire) :



Règle de Markovnikov: lors de l'addition électrophile ionique d'un composé $\text{A}^{\delta+}-\text{B}^{\delta-}$ sur un alcène dissymétrique, B se fixe sur le carbone le plus substitué (le moins hydrogéné).

- Mécanisme de la réaction :**

1^{ère} étape : L'électrophile H^+ réagit sur les électrons π de la double liaison pour conduire à un carbocation (**CC**) intermédiaire :



2-éthyl 3-méthylpent-1-ène

2^{ème} étape : L'ion halogénure vient alors attaquer le carbocation pour finalement former la molécule halogénée :

