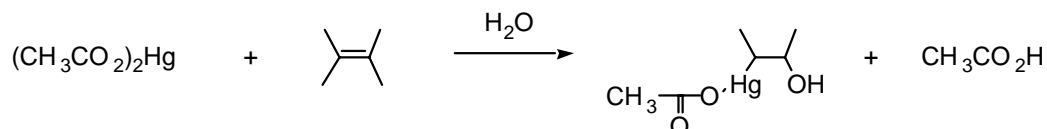
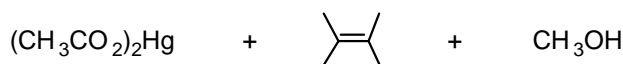


**Exercice XII-6 : Réactivité des alcènes en présence de sels de mercure**

- 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.
- 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 :



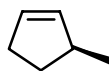
- 2a- Justifier que  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Hg}$  est un acide de Lewis.
- 2b- Proposer un mécanisme de l'addition en présence d'eau de ce composé sur l'alcène.
- 2c- Donner le produit résultant de la réaction suivante :



- 3- L'organomercurique ainsi préparé est réduit par  $\text{NaBH}_4$ . On assiste en outre à la formation de mercure métallique.
- 3a- Préciser la structure de Lewis de  $\text{NaBH}_4$  (il s'agit d'un composé ionique).
- 3b-- Donner la polarité de la liaison B-H. Quelle est la réactivité de  $\text{NaBH}_4$ .
- 3c- Quels sont les produits formés ?

**4- Induction de chiralité**

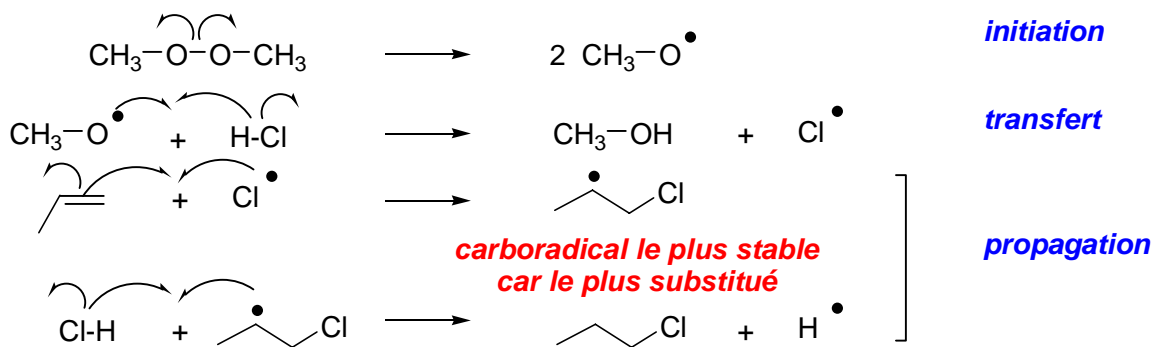
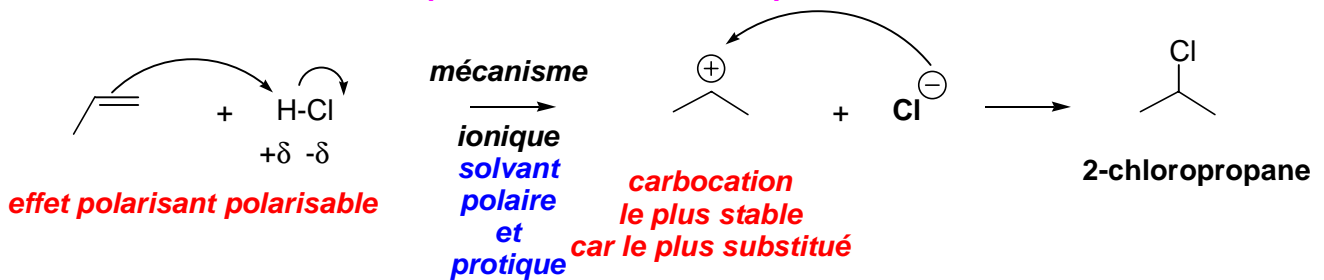
- 4a- Nommer la molécule ci-dessous et préciser sa stéréochimie.



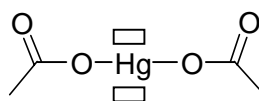
- 4b- La fonction éthylénique peut attaquer le diéthanoate de mercure rencontré ci-dessus pour engendrer un complexe  $\Pi$  (double liaison complexé au centre métallique). Dessiner ce complexe dans l'espace.
- 4c- Représenter le produit résultant de l'attaque de l'eau sur ce composé en précisant les implications stéréochimiques.
- 4d- On traite ensuite à  $\text{NaBH}_4$  pour obtenir un alcool. Nommer cet alcool en précisant la configuration absolue de tous les centres stéréogènes.

**Correction :**

- 1- La réaction d'addition de HCl sur le propène peut conduire *a priori* à deux composés : le 1-chloropropane ou le 2-chloropropane. Le 1-chloropropane est préférentiellement obtenu selon une addition radicalaire en phase gazeuse et en présence d'initiateur de radicaux tels qu'un peroxyde. Il y a passage par la carboradical le plus substitué, il s'agit de l'effet Karash. Au contraire, le 2-chloropropane est préférentiellement obtenu dans un solvant polaire et protique (favorisant la rupture hétérolytique de la liaison H-Cl et la formation d'intermédiaires ioniques (ion chlorure et carbocation le plus substitué). Ces produits étant issus de l'intermédiaire le plus stable (carboradical ou carbocation le plus substitué) il y a contrôle cinétique :

**mécanisme en chaîne : addition radicalaire**

**mécanisme par stade : addition ionique**

**Addition d'acide chlorhydrique radicalaire et ionique**

- 2- Les alcènes sont qualifiés de base de Lewis puisqu'ils peuvent céder le doublet d'électrons  $\pi$ .
- 2a- La structure de Lewis de  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Hg}$  est (le mercure éta t dans la colonne du zinc, il possède 2 électrons de valence) :


**Structure de Lewis du diacétate de mercure (II)**