

A PARTIR DES ALCENES 2

I- CONVERSION DE LA FONCTION ALCENE PAR ADD. ELECTROPHILE --> ALCOOL..... 2

1- Sensibilité des alcènes aux acides (H⁺) : exemple de l'hydratation acide 2

1-A- ETAPE 1 : ACTION DE H⁺ SUR LA DOUBLE LIAISON 2

1-B ETAPE 2 : ACTION DU NUCLEOPHILE H₂O SUR LE CARBOCATION (MAJORITAIRE) 3

1-C BILAN DE L'HYDRATATION ACIDE DES ALCENES 4

1-D POURQUOI SEULEMENT L'ACIDE SULFURIQUE ? POURQUOI A TEMPERATURE AMBIANTE ? 4

2- Hydroboration des alcènes : addition électrophile sous contrôle STERIQUE 6

2-A LA BILAN DE L'HYDROBORATION : NOUVELLE HYDRATATION DES ALCENES 6

2-B MECANISME CONCERTÉ DE L'ACTION DU BORANE BH₃ . 6

2-C- L'INTERET DES BORANES ENCOMBRES 7

II- ADDITION CATALYTIQUE (METAUX) DU DIHYDROGENE=REDUCTION DES ALCENES. 8

1- Hydrogénation des alcènes et alcynes en catalyse hétérogène métallique 8

1-A EXEMPLES ET STEREOCHIMIE 9

1-B "MECANISME" 10

2- Hydrogénation des alcènes et alcynes en catalyse homogène 11

III- CONVERSION DES ALCENES PAR OXYDATION 12

1- Obtention des époxydes par oxydation 12

2- Exploitation des époxydes obtenus 14

2-A : HYDROLYSE BASIQUE DES EPOXYDES : OBTENTION DE DIOLS ANTI 14

2-B- RAPPEL : ACTION DES ORGANOMAGNESIENS : ALLONGEMENT DE LA CHAINE CARBONEE 15

2-C- GENERALISATION : ACTION DE TOUT NUCLEOPHILE 15

IV- LA (R) DE DIELS-ALDER DANS LE MODELE DE LEWIS :OBTENTION DE CYCLES 16

1- La réaction de Diels Alder : sens direct 16

1-A LE BILAN 16

1-B LE MECANISME SELON LEWIS 16

2- La réaction de Rétro Diels Alder : sens indirect 18

3- Les insuffisances du modèles de Lewis 18

ANNEXE (DOCS 1,2,3) 19

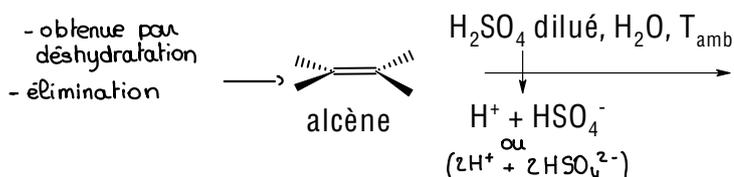
A PARTIR DES ALCÈNES

I- CONVERSION DE LA FONCTION ALCÈNE PAR ADDITIONS ELECTROPHILES : OBTENTION D'ALCOOL

1- Sensibilité des alcènes aux acides (H^+) : exemple de l'hydratation acide

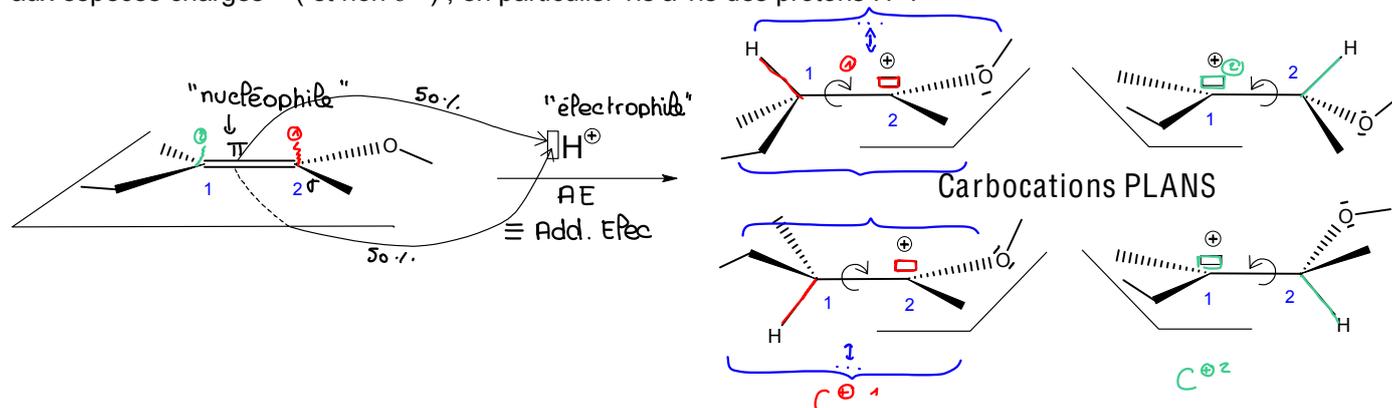
Dans le cas de l'hydratation acide des alcène, l'acide choisi est généralement de **l'acide sulfurique DILUE** (sous-entendu **dans l'eau**), à température ambiante :

car $+H_2O$ dans biplans



1-A- ÉTAPE 1 : ACTION DE H^+ SUR LA DOUBLE LIAISON

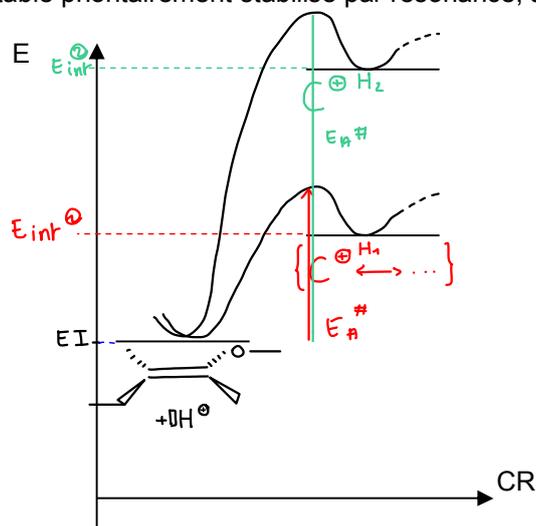
Les alcènes possèdent une double liaison $C=C$ constituée d'une liaison σ et d'une liaison π , plus fragile. Celle-ci confère aux alcènes une capacité d'**ADDITION** par rupture de cette liaison π . Ce doublet π est un doublet sensible aux espèces chargées $+$ (et non δ^+), en particulier vis à vis des protons H^+ .



Vocabulaire d'exception: lorsqu'un alcène agit sur H^+ , il est considéré comme un NUCLEOPHILE, et non pas comme une base. En effet l'attaque conduit à la rupture irréversible de la double liaison. Il n'y a pas d'équilibre A/B au sens couple acide / base, entre l'alcène et l'alcène protoné = carbocation. On ne peut pas définir de pK_A car le produit formé carbocation est trop instable. H^+ est ainsi regardé comme un ELECTROPHILE.

On parle donc de l'étape **d'addition ELECTROPHILIE de H^+ sur un alcène**, qui conduit à un carbocation.

Cette étape a rompu une liaison π : c'est une étape LENTE. Elle sera d'autant moins lente que le carbocation sera stable prioritairement stabilisé par résonance, à défaut tertiaire, puis secondaire ... et PAS PRIMAIRE !



Le carbocation intermédiaire le plus stable, produit dans cette étape lente, via le chemin le plus bas en NRJ, c'est-à-dire selon l'énergie d'activation la plus petite $\Rightarrow k$ la plus grande, et donc par le choix le plus rapide pour l'étape lente, sera majoritaire : c'est un argument CINÉTIQUE.

La réaction est donc sous contrôle cinétique:

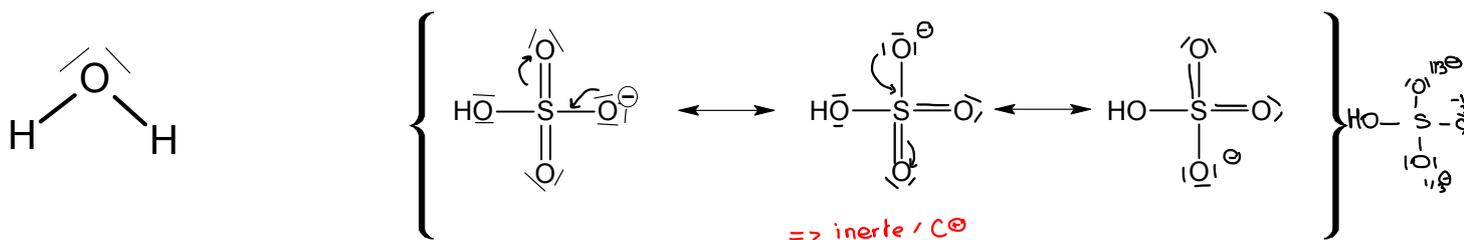
Ce contrôle cinétique engendre une régiosélectivité lors de l'ouverture de la liaison π : la réaction est régiosélective sous contrôle cinétique.

Définition d'une réaction sous contrôle cinétique :

Le produit final majoritaire est issu de l'intermédiaire majoritaire le plus bas en énergie, produit par l'étape lente.

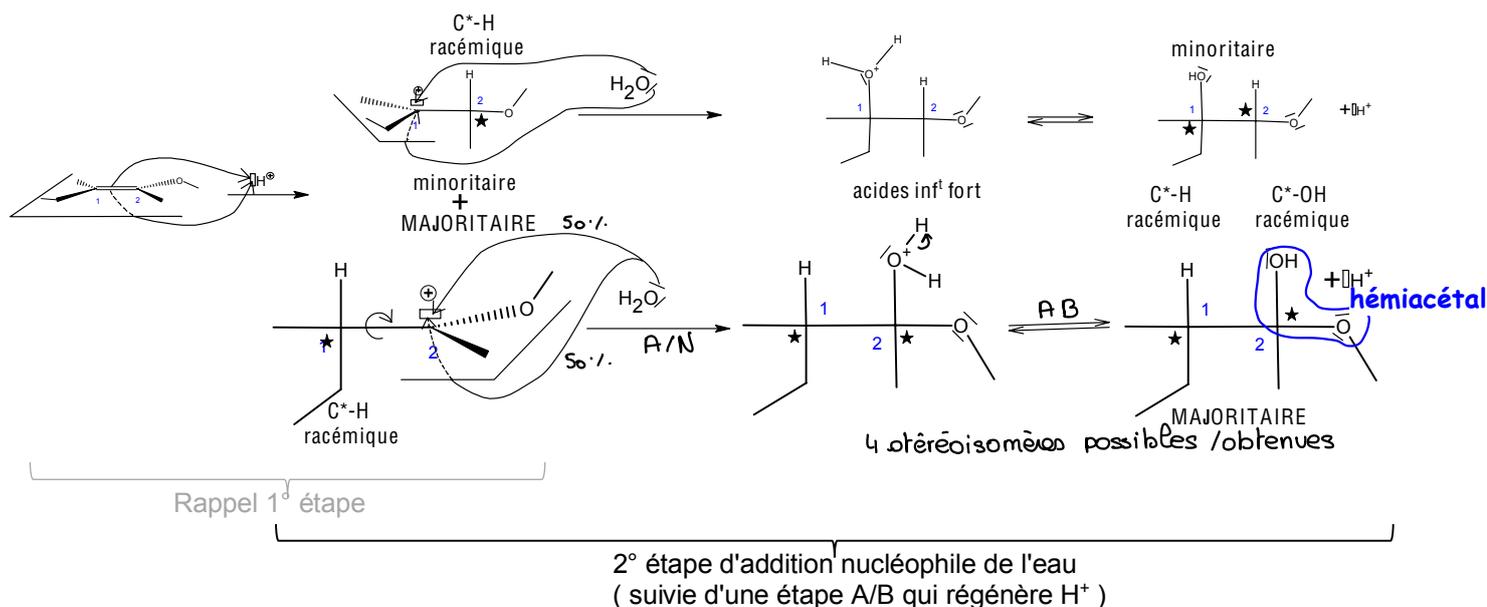
1-B ÉTAPE 2 : ACTION DU NUCLEOPHILE H₂O SUR LE CARBOCATION (MAJORITAIRE)

Dans le milieu, il y a très majoritairement le nucléophile neutre (donc nucléophile moyen) H₂O et l'ion HSO₄⁻ :

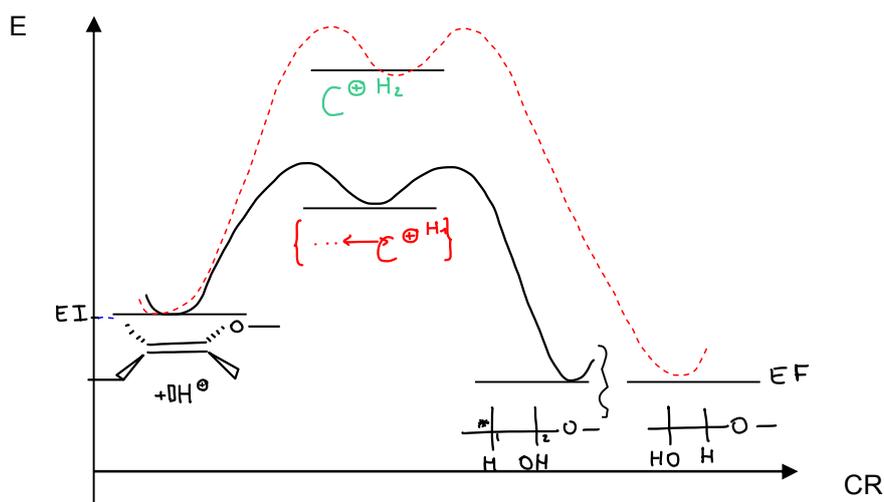


Meilleur nucléophile

MAUVAIS nucléophile par délocalisation de la charge -



Ainsi en deuxième étape, c'est le meilleur nucléophile H₂O qui attaque rapidement les carbocations formés à la première étape. La deuxième étape est une étape rapide. Le carbocation le plus présent étant le plus stable, c'est donc le produit issu de ce carbocation qui sera majoritaire au final, indépendamment de la stabilité du produit final :



La réaction d'hydratation acide des alcènes est **sous contrôle cinétique** :

elle conduit à la formation de l'alcool sur le C issu du carbocation le plus stable

(lors du choix d'ouverture de la double liaison)

=>Elle est **REGIOSELECTIVE**,

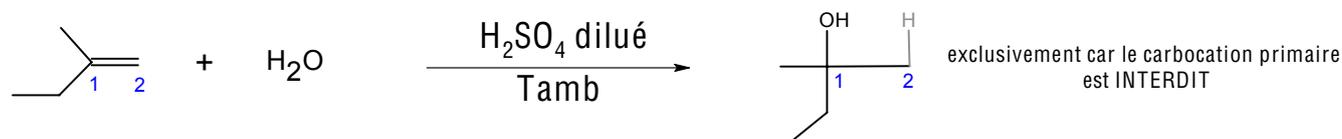
mais n'a aucune caractéristique stéréochimique (racémiques obtenus)

1-C BILAN DE L'HYDRATATION ACIDE DES ALCENES

(H₂O) + deshydratation

L'action de l'acide sulfurique dilué à température ambiante sur un alcène conduit à la formation d'un alcool **sous contrôle cinétique**, par un mécanisme en 3 étapes :

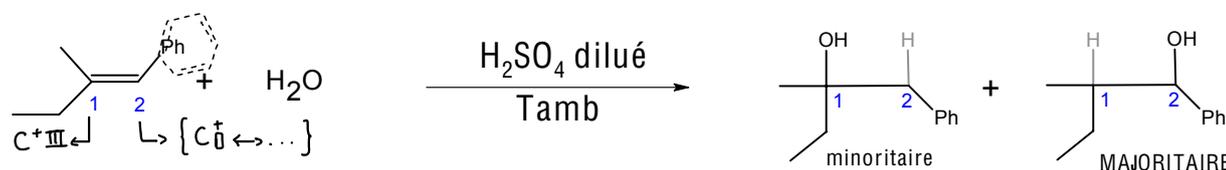
- Addition électrophile de H⁺ (→ le C⁺ le plus stable majoritaire)
- Addition nucléophile de H₂O (→ acide infiniment fort C⁺OH₂ précurseur de l'alcool)
- Réaction A/B spontanée (→ H⁺ régénéré)



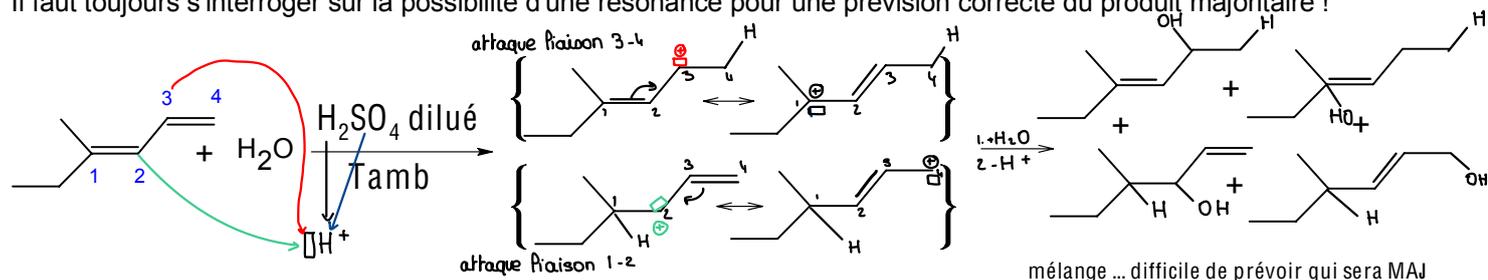
On ne peut donc pas obtenir d'alcools primaires par cette méthode.



En cas d'absence de carbocation stabilisé par résonance, l'alcool de classe la plus élevée est majoritaire , MAIS :



Il faut toujours s'interroger sur la possibilité d'une résonance pour une prévision correcte du produit majoritaire !

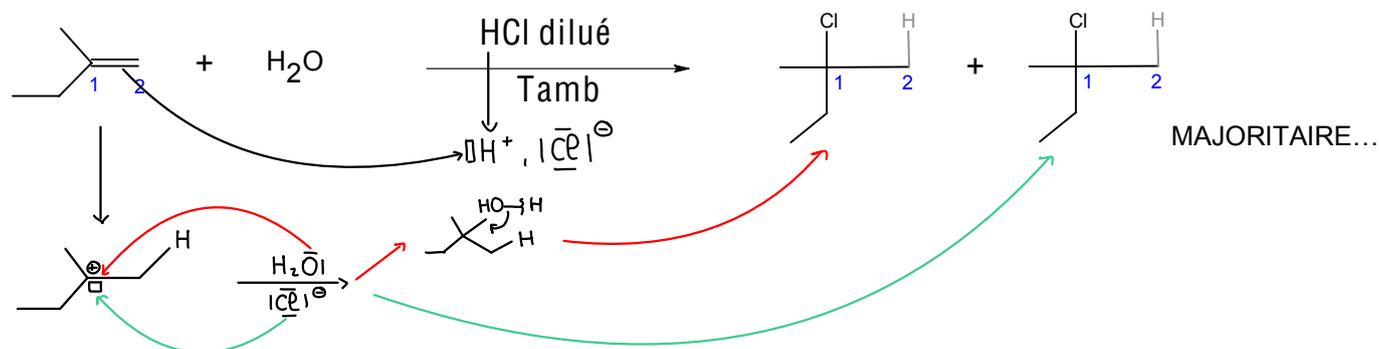


Les formes mésomères peuvent entraîner la formation d'un carbocation qui présente plusieurs sites électrophiles => un mélange d'alcools est alors probable.

1-D POURQUOI SEULEMENT L'ACIDE SULFURIQUE ? POURQUOI A TEMPERATURE AMBIANTE ?

• Choix de l'acide sulfurique

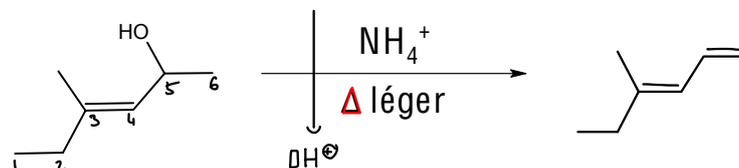
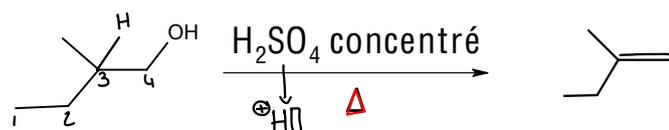
Si l'acide sulfurique est l'acide à utiliser pour l'hydratation des alcènes, c'est que les autres acides, comme le très courant acide chlorhydrique, provoquent une autre réaction parasite :



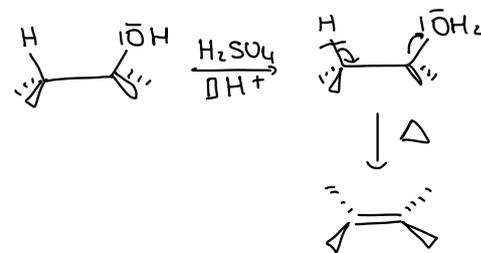
Si l'on choisit H₂SO₄ , c'est parce que son contre ion HSO₄⁻ N'est PAS nucléophile (ou si peu !)

- Choix de la température ambiante**

On rappelle les conditions de déshydratation d'un alcool :

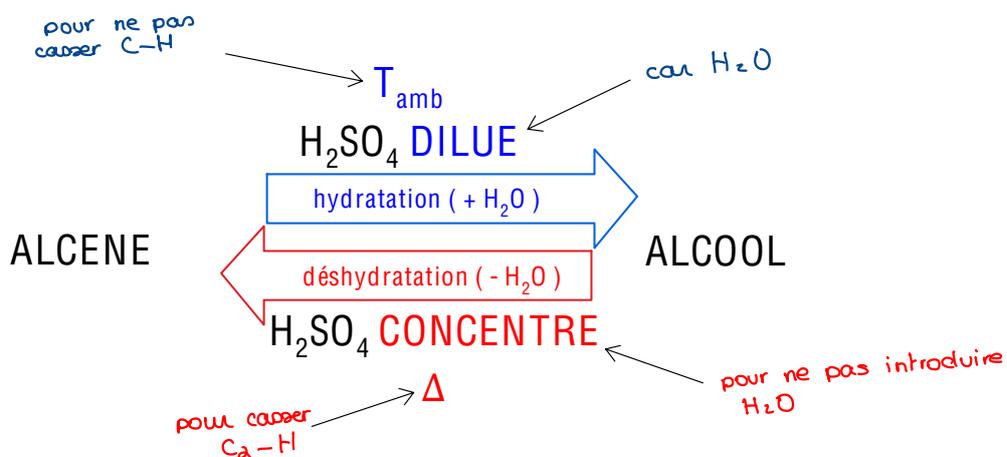


car conjugaisons



On remarque donc que les conditions d'hydratation des alcènes est de déshydratation des alcools sont PROCHES. Pour les alcools "ordinaires", c'est l'effet de concentration et la température qui favorise la réaction dans un sens ou dans l'autre !

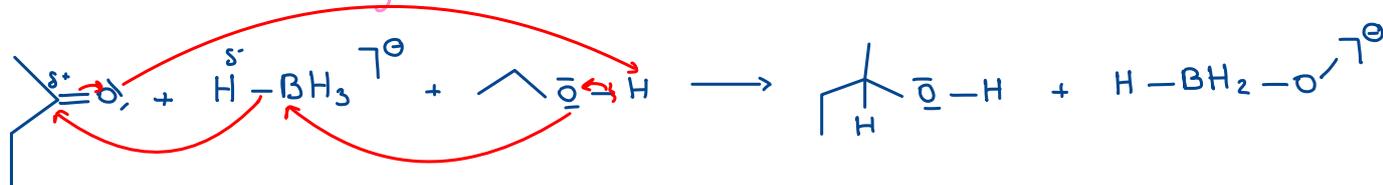
On retient :



Rappel: réactif boré



→ Réduire des aldéhydes → alcools

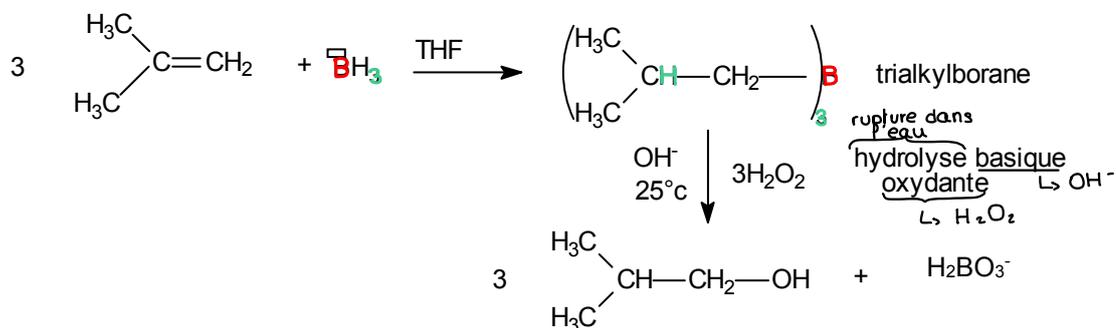


⇒ Exercices 1

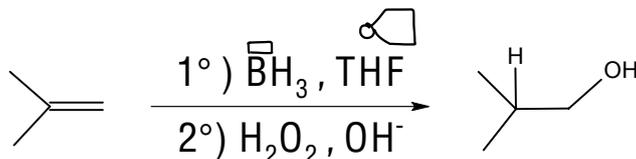
2- Hydroboration des alcènes : addition électrophile sous contrôle STERIQUE

2-A LA BILAN DE L'HYDROBORATION : NOUVELLE HYDRATATION DES ALCENES

L'hydroboration des alcènes permet d'obtenir l'alcool que l'hydratation acide ne permet pas d'obtenir, en deux étapes expérimentales suivantes, par action du BORANE BH_3 :



Le trialkyl borane N'EST JAMAIS ISOLE . On note aussi cette transformation de la façon suivante :



♥ **B, acide de Lewis, appelé ici électrophile, se fixe :**

- 1) sur la double liaison la moins encombrée si l'alcène en possède plusieurs.
 - 2) sur le carbone le moins encombré de l'alcène le moins encombré
- car la réaction est SOUS CONTROLE CINETIQUE STERIQUE

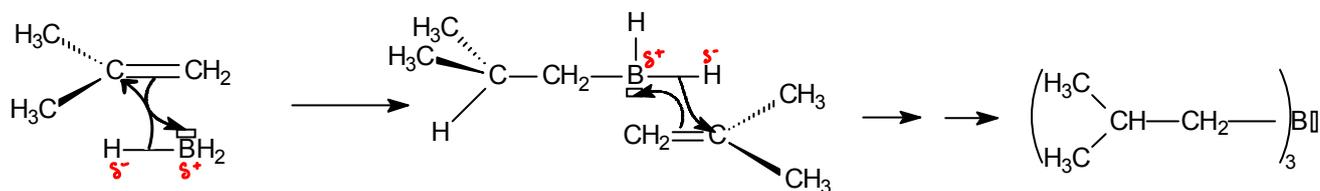
Remarque 1 : BH_3 est parfois mentionné sous sa forme commerciale plus stable : le diborane $B_2H_6 \rightarrow 2 BH_3$

Remarque 2 : Bien distinguer :

- le BORANE neutre BH_3 , qui agit sur les ALCENES, en les hydratant (après hydrolyse basique oxydante).
- du BOROXYDRURE DE SODIUM Na^+, BH_4^- , qui agit sur les ALDEHYDES et CETONES , en les réduisant.

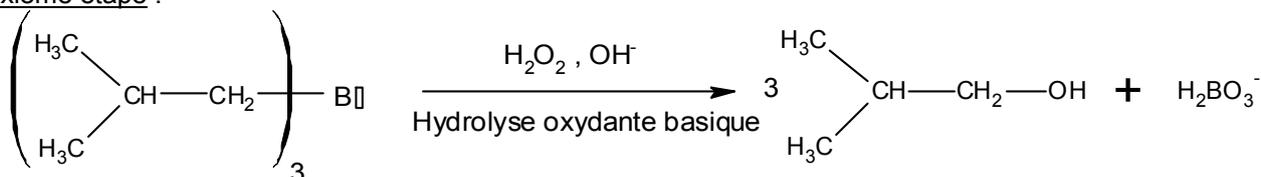
2-B MECANISME CONCERTÉ DE L'ACTION DU BORANE BH_3 .

Première étape : On peut proposer le mécanisme **CONCERTÉ** suivant, sachant que le bore est un ACIDE DE LEWIS:
 \rightarrow *cyclique à 4 centres*



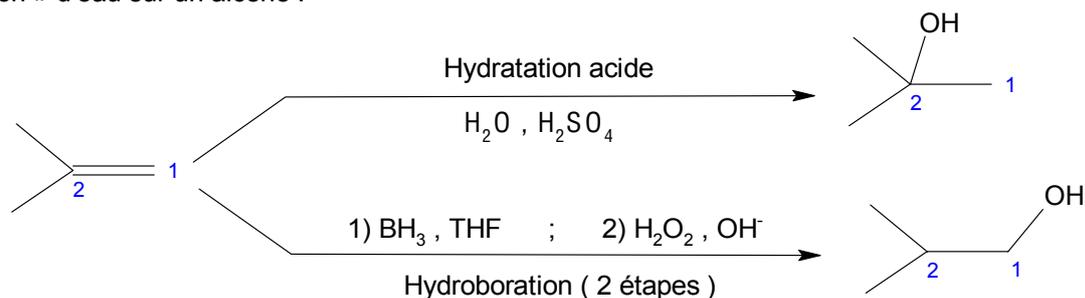
Cette première étape a lieu dans le THF, solvant de BH_3 ou B_2H_6 , qui les stabilise par don de doublet, permettant ainsi au bore de respecter la règle de l'octet. Ainsi stabilisé, il reste néanmoins actif par rapport aux doubles liaisons des alcènes.

Deuxième étape :



Récapitulatif :

On sait donc dorénavant obtenir, en choisissant judicieusement la méthode expérimentale, les deux alcools possibles par « addition » d'eau sur un alcène :

**2-C- L'INTERET DES BORANES ENCOMBRES**

BH₃ est le borane le moins encombré et le plus réactif. On peut toutefois utiliser des boranes déjà partiellement alkylés, plus encombrés, et qui seront encore plus sensibles à une dissymétrie légère de l'alcène. On les utilisera dans le cas de diènes dont une double liaison sera plus encombrée que l'autre pour régiosélectivité supérieure.

Exemples :Structure de l'alkylborane R₂BH :

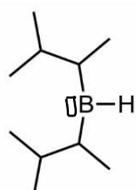
Rapports des régioisomères obtenus :

BH₃

57

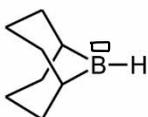
43

disiamylborane



95

5

9-borabicyclononane
(9-BBN)

98

2

⇒ **Exercices 2** (Utiliser et décrire l'hydroboration – Choisir la méthode adéquate d'hydratation d'un alcène – Utiliser finement un borane encombré dans le cas de polyènes)

II- ADDITION CATALYTIQUE (METAUX) DU DIHYDROGENE = REDUCTION DES ALCENES

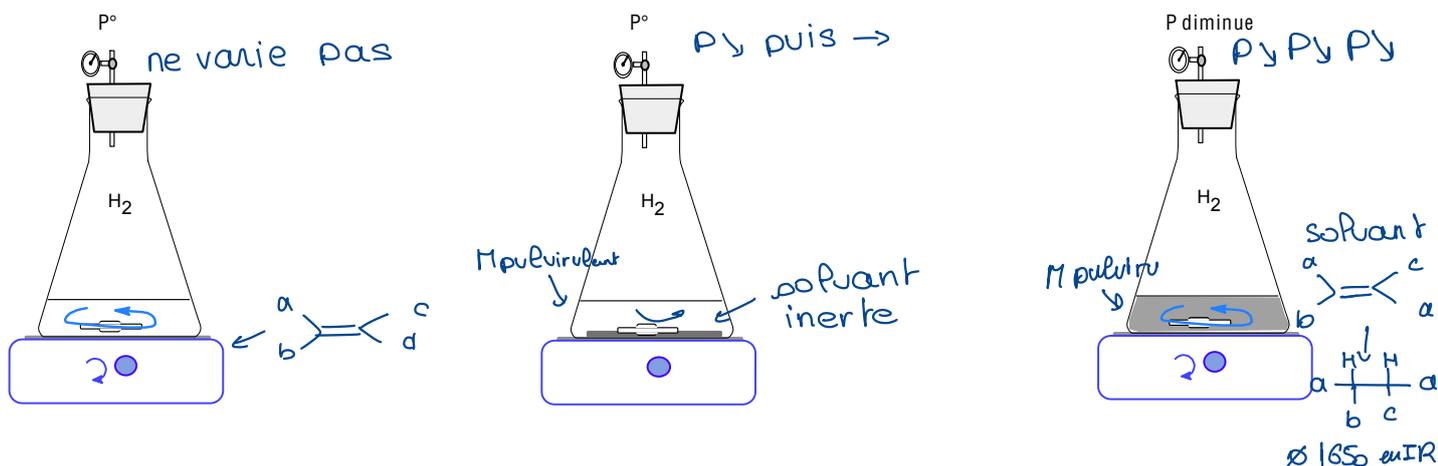
1- Hydrogénation des alcènes et alcynes en catalyse hétérogène métallique

La catalyse hétérogène représente 95% des hydrogénations réalisées industriellement.

Le dihydrogène n'étant ni polaire, ni polarisable, une addition électrophile ou nucléophile est inenvisageable. D'ailleurs, faire buller du dihydrogène sur un alcène, seuls réactifs présents, ne donne RIEN.

Expérience :

On montre que le gaz dihydrogène peut se fixer sur un métal pulvérulent : Ni, et Pd sont les plus courants.



On appelle métal pulvérulent, un métal réduit en poudre extrêmement fine, dont la taille des grains est inférieure au μm . De telles poudres sont alors transportables par des mouvements d'air, et sont donc DANGEREUSES, car on peut les inhaler.

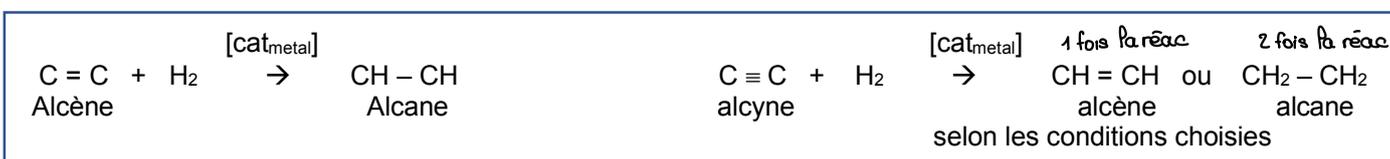
On peut utiliser indifféremment le Nickel de Raney ou de Sabatier (nickel pulvérulent dont les noms sont liés à une méthode différente de fabrication), ou du palladium, dont la poudre est associée à du graphite pour éviter qu'elle ne s'agglomère : on parle de palladium sur carbone, noté Pd / C.

L'intérêt de telles poudres est que la surface volumique de ces poudres est énorme : Or justement, c'est à la surface de ces métaux que se fixent aussi bien l'hydrogène que les alcènes ou alcynes : on gagne en nombre de sites catalytiques.

Alors fixée sur le métal, la liaison H-H est fragilisée : les électrons de la liaison σ de H-H interagissent avec les OA d'vides du métal.

On montre qu'une liaison π peut se fixer aussi sur les mêmes métaux pulvérulents : Ni et Pd/C. Ainsi fixée, une liaison π est elle-même aussi fragilisée.

Si l'on met alors simultanément en contact le métal pulvérulent, H_2 , et un alcène ou alcyne, on observe une réaction en présence d'un métal pulvérulent à température ambiante et sous pression atmosphérique :



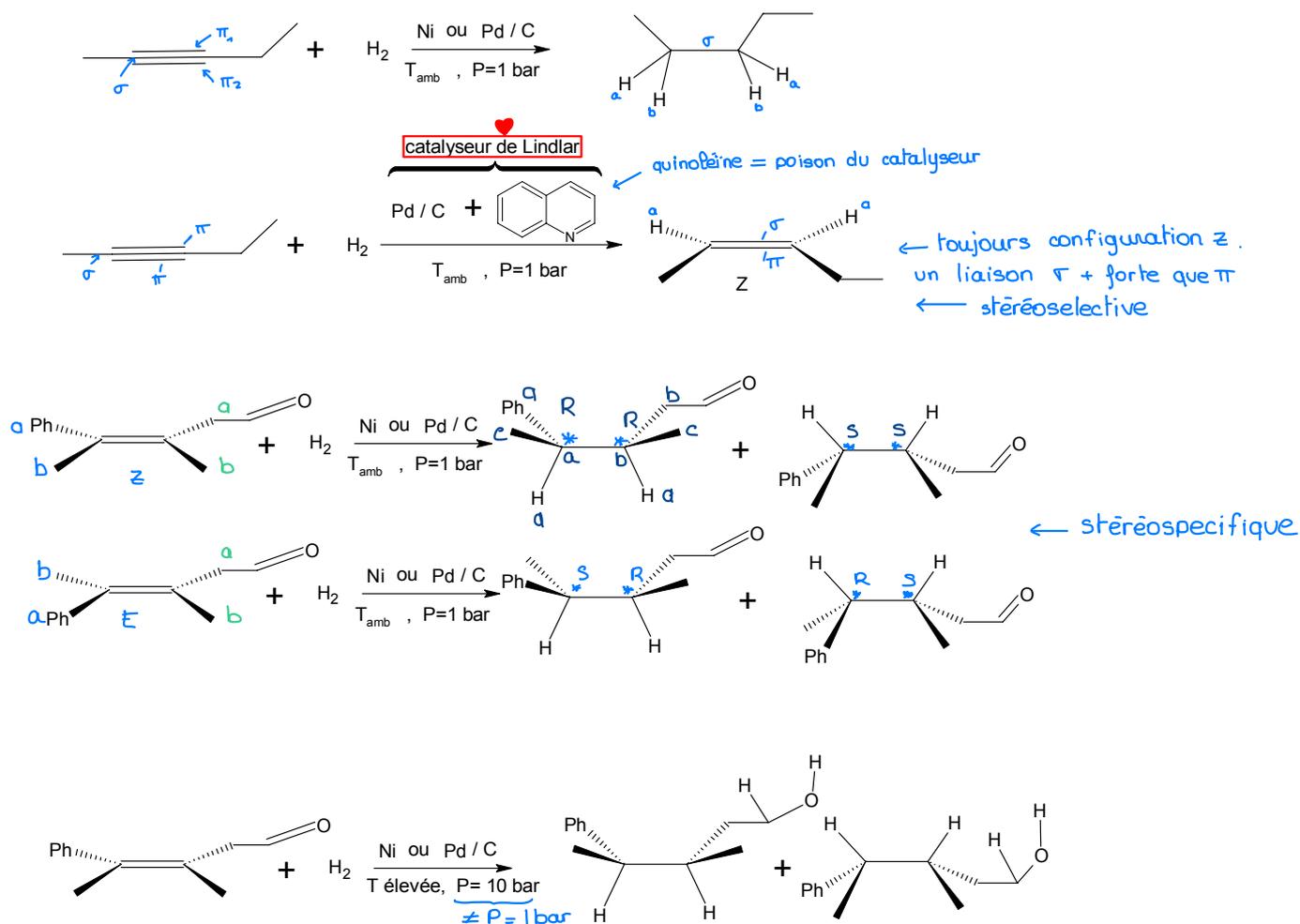
ça marche aussi sur d'autres doubles liaisons :

sur aldéhydes et cétones, toujours en présence d'un métal pulvérulent, mais à T et P plus élevées



Le métal est un catalyseur. Il s'agit d'une **catalyse hétérogène**, car le catalyseur SOLIDE n'est pas dans la même phase que les réactifs, gazeux (H_2) et liquides (alcènes et alcynes) en général.

1-A EXEMPLES ET STEREOCHIMIE

**Conclusions :** = Résumé réaction

Sur les alcynes, on distingue 2 conditions d'hydrogénation (ou de réduction) :

H_2 en présence de métal pulvérulent (Ni ou Pd/C) sous P_{amb} et T_{amb} :

→ Dihydrogénation → alcane : on peut parler de réduction POUSSÉE

H_2 en présence du catalyseur de Lindlar (Pd/C + quinoléine ou BaSO_4) :

→ SYN hydrogénation stéréosélective → Alcène Z uniquement

→ On peut parler de réduction MENAGÉE

Sur les alcènes

H_2 en présence de métal pulvérulent (Ni ou Pd/C) sous P_{amb} et T_{amb} :

→ SYN hydrogénation stéréospécifique → l'alcène Z et l'alcène E donnent chacun un couple différent d'énantiomères (à condition que la fonction alcène initiale ne porte pas de H)

→ Réaction chimiosélective : les aldéhydes et cétones présents ne sont pas hydrogénés

H_2 en présence de métal pulvérulent (Ni ou Pd/C) sous $\text{P}_{\text{élevée}}$ et $\text{T}_{\text{élevée}}$:

→ Perte de chimiosélectivité : toutes les doubles liaisons C=C et C=O sont hydrogénées (réduites)

1-B "MECANISME"

Un métal pulvérulent est un métal en poudre extrêmement fine. L'expérience montre que la cinétique de la réaction est liée à l'état de surface du métal. Plus celle-ci est tourmentée, meilleure est la cinétique.

Les irrégularités de surface augmentent le nombre de sites de fixation de H_2 et des liaisons π :

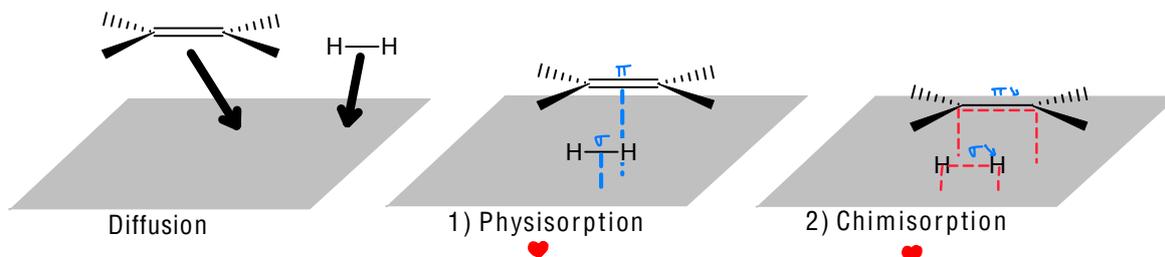
→ absorber (dedans) / adsorber (dessus)

ADSORPTION DES MOLÉCULES (alcène ET dihydrogène) sur le MÉTAL

Après diffusion des réactifs vers la surface du catalyseur, cette adsorption a lieu en 2 temps :

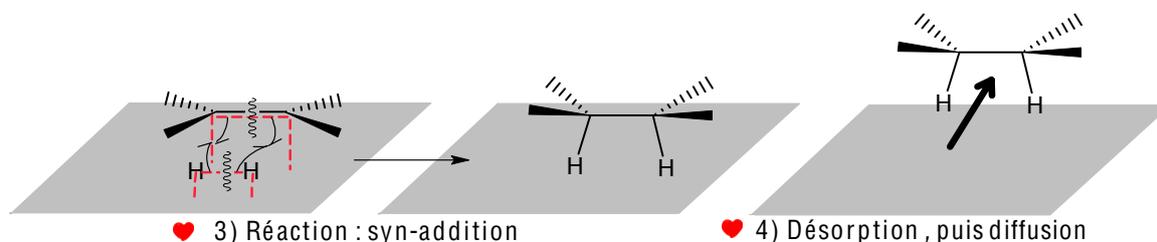
1) **PHYSISORPTION** (interaction de type Van der Waals, faible, sans modification structurale des molécules)

2) **CHIMISORPTION** : la répartition électronique dans les molécules est fortement modifiée, les énergies mises en jeu sont plus élevées, les liaisons π de l'alcène et σ du dihydrogène sont en cours de rupture, par interaction avec le métal.



Il y a alors

3) REACTION D'ADDITION SYN ENTRE L'ALCÈNE FRAGILISÉ ET H_2 FRAGILISÉ, à la surface du métal.



AINSI LA RÉACTION EST STÉRÉOSPÉCIFIQUE : Il s'agit d'une SYN hydrogénation (\Leftrightarrow les 2 H se fixent du même côté du plan de l'alcène, par dessous, côté métal). Les liaisons M-H sont plus courtes que les liaisons M-C, de telle sorte les H attaquent par dessous. Si une face de l'alcène est plus encombrée que l'autre, alors, un énantiomère sera favorisé par rapport à l'autre. Si les deux faces de l'alcène sont de même encombrement, alors les deux énantiomères seront équiprobables.

L'alcane formé n'a plus de liaisons π pour rester lié au métal, et il est tri-dimensionnel :

4) **IL Y A ALORS DESORPTION** (la liaison σ est trop encombrée pour donner lieu à la physisorption, et ne donne pas d'interaction avec le métal par chimisorption)

ADSORPTION (en 2 temps, physisorption puis chimisorption), RÉACTION, DESORPTION sont les 4 phases systématiques d'une catalyse hétérogène solide/gaz ou solide/liquide. (à mettre clairement en valeur à l'oral ou à l'écrit...)

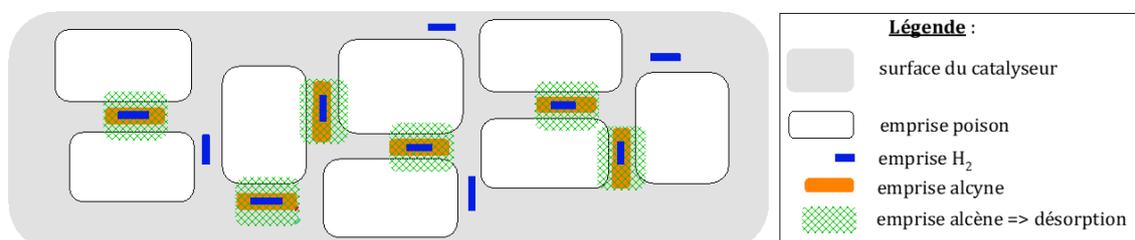
→ empêche les catalyseurs de réagir

CAS PARTICULIER DU CATALYSEUR DE LINDLAR

Pour s'arrêter à une **monohydrogénation des alcynes**, on utilise alors un catalyseur métallique pulvérulent, ENCOMBRÉ par l'occupation partielle de ses sites actifs par une tierce molécule, inerte par ailleurs, nommée **poison du catalyseur**. Le catalyseur est dit empoisonné, il est aussi appelé **catalyseur de LINDLAR**.

L'alcyne étant **linéaire**, il peut occuper des sites laissés libres par le poison, contrairement à l'alcène plan et plus encombrant, qui désorbe dès sa formation, sans avoir la possibilité de réagir à son tour.

L'alcène formé est plus volumineux (plan) que l'alcyne de départ (linéaire), l'empoisonnement du catalyseur provoque des gênes stériques qui conduisent alors à sa désorption, sans deuxième réaction. On s'arrête ainsi à l'alcène.



2- Hydrogénation des alcènes et alcynes en catalyse homogène

Les catalyseurs employés sont des **complexes métalliques**, dissous dans la même phase que l'alcène, d'où le nom « catalyse HOMOGENE »

Le prototype de ces catalyseurs est le catalyseur de Wilkinson. La liaison π des alcènes ou alcynes est un LIGAND au cours du mécanisme, comme H_2 , qui se coupe en 2 ligands H^- en oxydant le métal. Ainsi fixés comme ligands sur le métal du catalyseur, ils réagissent, pour donner un alcane (à partir d'un alcène) ou un alcène, (à partir d'un alcyne)

Nous étudierons avec plus de précision ce type de réaction après un travail complet sur les complexes et leur structure. On retient pour l'instant le BILAN de l'hydrogénation en catalyse HOMOGENE, en présence de catalyseurs complexes à base de métaux que nous noterons [M], qui donnent des résultats similaires aux précédents !



D'autres catalyseurs existent, très nombreux, parfois plus efficaces (, chimiosélectivité, régiosélectivité, énantiosélectivité)

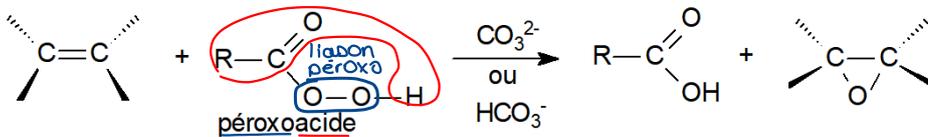
(Voir en annexe)

III- CONVERSION DES ALCENES PAR OXYDATION

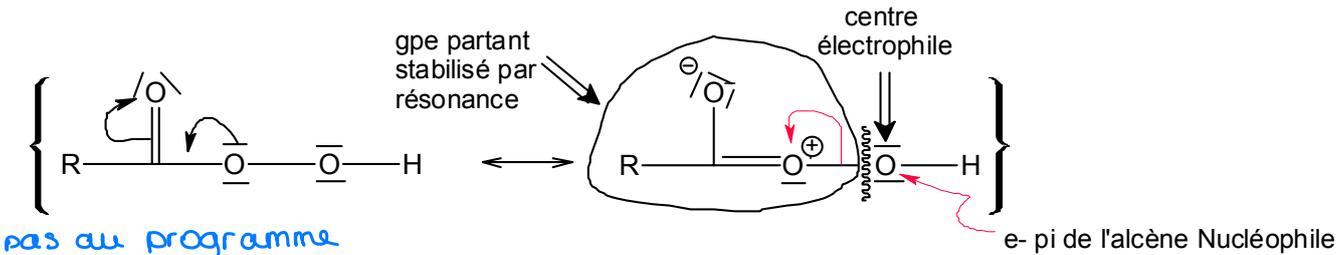
1- Obtention des époxydes par oxydation

La liaison π des alcènes peut être oxydée de façon ménagée **par un peroxyacide**.

Bilan :

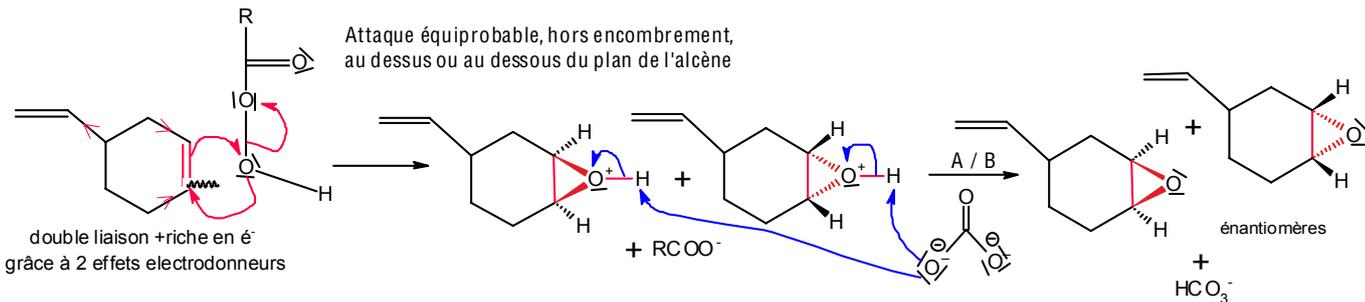


Réactivité d'un peroxyacide :



pas au programme

Mécanisme d'action sur un alcène : Ce mécanisme est HORS PROGRAMME. Il est donné ici pour justifier la régiosélectivité de l'action d'un peroxyacide, et la présence nécessaire de CO_3^{2-} ou HCO_3^- , bases faibles NON nucléophiles.

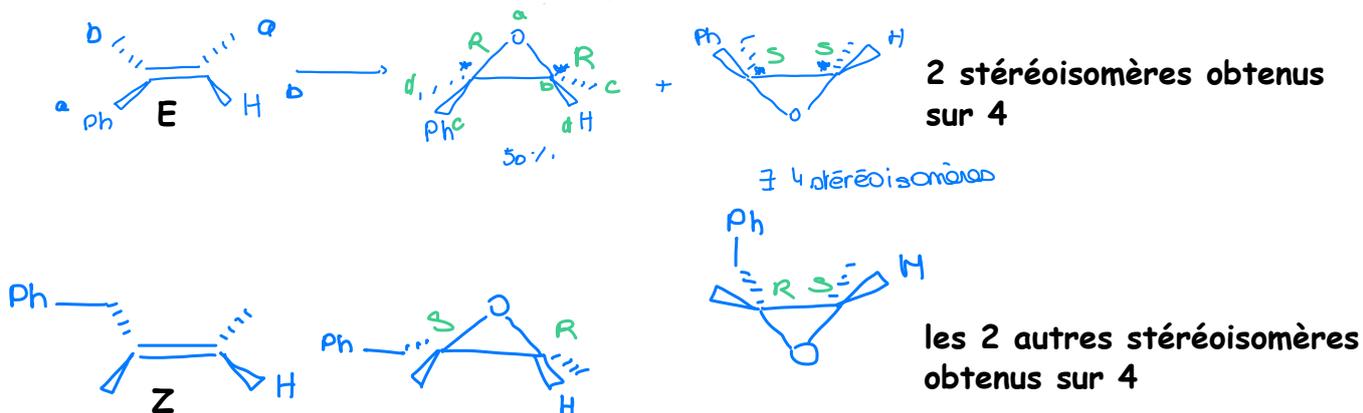


On retient que **la méthode est régiosélective**, par effet cinétique : les **double liaisons riches en électrons** donnent l'attaque nucléophile sur l'O du peroxyacide la plus rapide. Pour preuve les résultats expérimentaux suivants:

Vitesses relatives de l'époxydation :

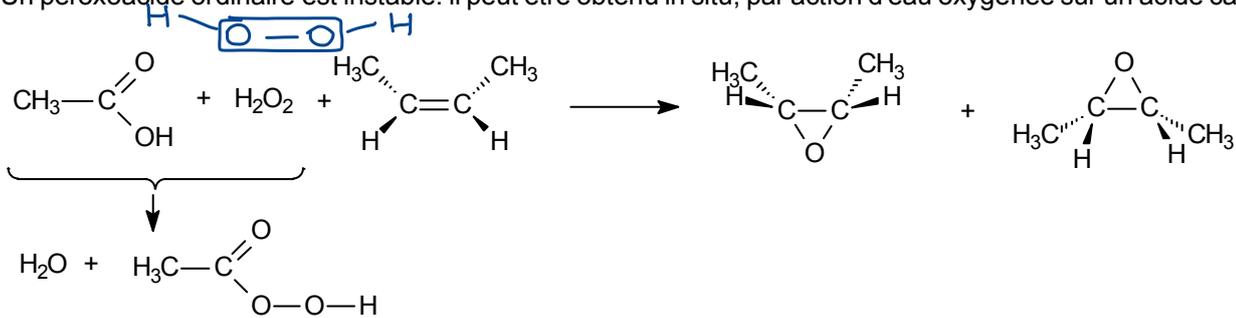
$CH_2=CH_2$	$RCH=CH_2$	$RCH=CHR ; R_2C=CH_2$	$R_2C=CHR$	$R_2C=CR_2$
1	24	500	6500	trop rapide non mesurable

La méthode est diastéréospécifique, en raison du caractère concerté du mécanisme.

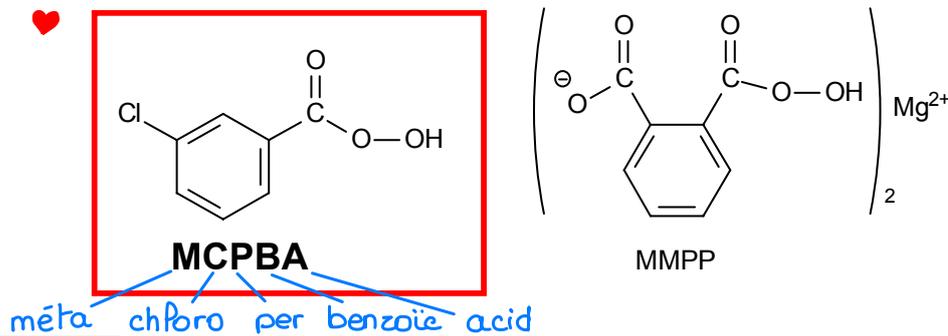


Les peroxyacides possibles : Quel R ?

Un peroxyacide ordinaire est instable: il peut être obtenu in situ, par action d'eau oxygénée sur un acide carboxylique:



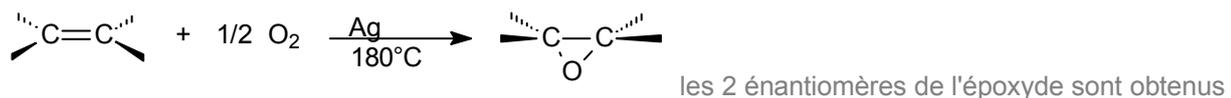
Un peroxyacide courant en laboratoire est l'acide méta-chloro peroxy benzoïque ou plus brièvement nommé MCPBA (en anglais **m**éta **ch**loro **p**eroxy **b**enzoïc **a**cid). Néanmoins, trop sensible aux chocs, on lui préfère dans l'industrie le MMPP ou mono peroxy phtalate de magnésium (en anglais **m**agnésium **m**ono **p**eroxy **p**htalate)



Les solvants possibles :

On travaille dans des solvant inertes : chloroforme CHCl_3 , ou dichlorométhane CH_2Cl_2 , ou benzène C_6H_6 .

Remarque : On peut aussi industriellement pour de gros tonnages, envisager l'action de O_2 (gaz) à chaud (180°C) sur de l'argent métal.(oxydation catalytique)

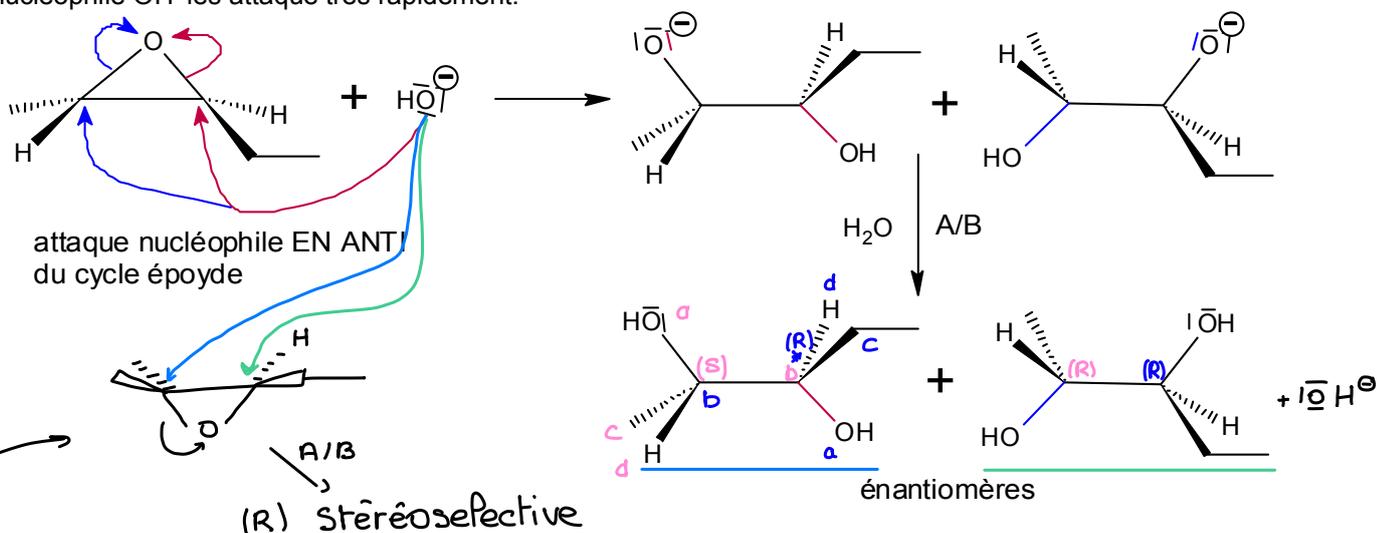


La méthode n'est pas régiosélective.

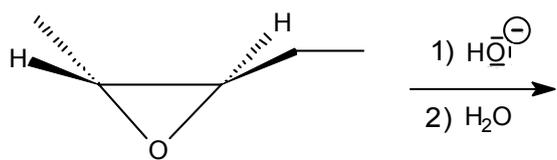
2- Exploitation des époxydes obtenus

2-A : HYDROLYSE BASIQUE DES EPOXYDES : OBTENTION DE DIOLS ANTI

Les époxydes sont d'excellents électrophiles, en raison de la structure cyclique à 3 centres : les liaisons C-O, polarisées, sont fragiles dans les époxydes (contrairement aux liaisons C-O alcools qui demandent une activation). Le nucléophile OH^- les attaque très rapidement.



L'époxyde choisi a été obtenu à partir de l'alcène... *E*..... par action de la MCPBA : il a donc été obtenu en mélange racémique. Son énantiomère est donc aussi soumis à l'hydrolyse basique, dans le même temps :

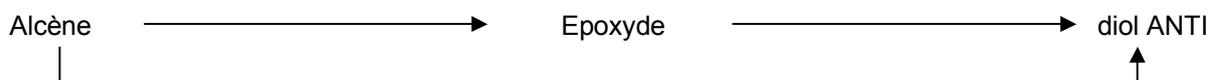


Ainsi le couple d'énantiomères *SS*..et ..*RR*.. d'époxydes fournit le couple d'énantiomères *SR*.. et *RS*.. de diols anti.

Si l'on était parti de l'alcène ..*Z*...., on aurait obtenu le couple d'énantiomères *RS*..et ..*SR*.. d'époxydes, fournissant alors par hydrolyse basique le couples d'énantiomères ..*RR*... et ..*SS*.. de diols anti.

La réaction d'hydrolyse en milieu basique des époxydes est donc une réaction stéréospécifique.....

On retient que pour obtenir un diol ANTI à partir d'un alcène, on peut donc opérer la méthode en 2 étapes :



⇒ **Exercices 4** (Maitriser la méthode de synthèse et la stéréochimie relative aux époxydes et à leur hydrolyse basique anti)

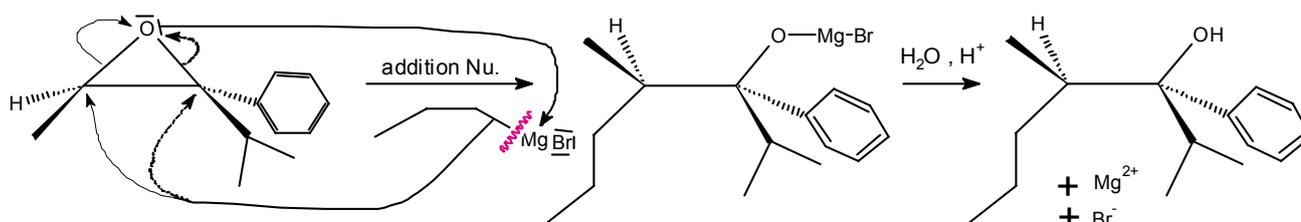
2-B- RAPPEL : ACTION DES ORGANOMAGNESIENS : ALLONGEMENT DE LA CHAÎNE CARBONÉE

On rappelle que les organomagnésiens :

- Sont obtenus à partir de dérivés halogénés : $C-X$ électrophile $\rightarrow C-MgX$ nucléophile
- Sont des bases très fortes ($pK_a = 40$), ce qui les rend incompatibles avec l'eau, les alcools et acides carboxyliques entre autres (détruits sous forme d'alcane)

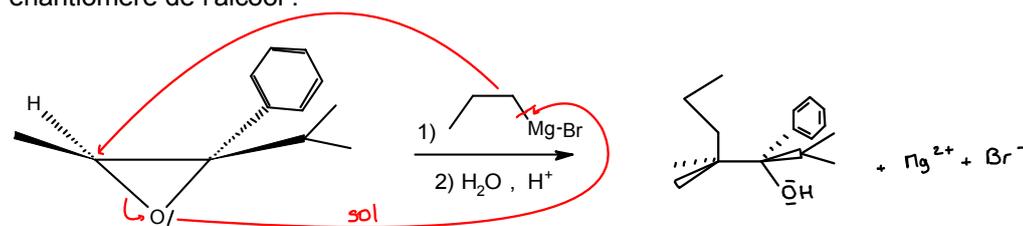
Les organomagnésiens **réagissent aussi par addition nucléophile sur les époxydes** :

Résultat expérimental :



L'addition nucléophile se produit donc **en ANTI** du groupe époxyde (i.e., dans le même plan, à l'opposé de l'atome d'oxygène), **sur le carbone le moins encombré**, de façon très majoritaire.

La réaction d'addition d'un organomagnésien sur un époxyde, est donc à la fois **REGIOSELECTIVE** et **ENANTIOSPECIFIQUE**. En effet le produit de la réaction d'un l'autre énantiomère de l'époxyde, donne l'autre énantiomère de l'alcool :



Cette réaction permet donc d'allonger d'au moins 2 carbones la chaîne carbonée de l'organomagnésien . On obtient une fonction alcool en β du carbone qui portait la fonction $-MgBr$.

2-C- GENERALISATION : ACTION DE TOUT NUCLEOPHILE

De très nombreux nucléophiles agissent sur un époxyde, comme le font les ions hydroxyde et les organomagnésiens:

- Anti-addition (attaque à l'opposé du O de l'époxyde)
- Régiosélectivité : attaque majoritaire du côté le moins encombré de l'époxyde.

⇒ **Exercices 5** (Les époxydes en synthèse – réinvestir les notions du début du chapitre ou chapitres précédents)

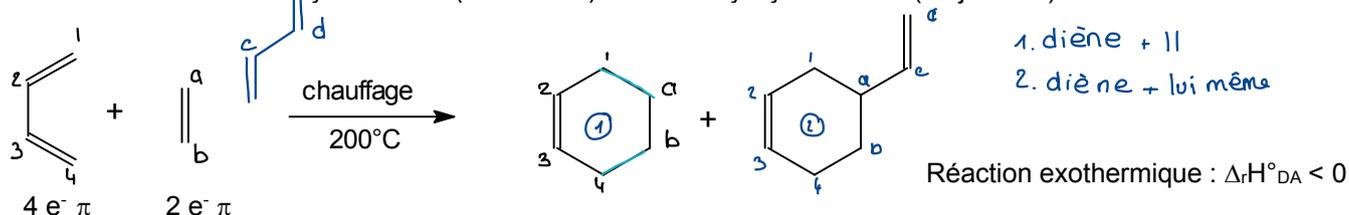
IV- LA REACTION DE DIELS-ALDER DANS LE MODELE DE LEWIS : OBTENTION DE CYCLES

La réaction de Diels Alder va montrer qu'il est possible d'allonger la chaîne carbonée, par réaction de fonctions alcènes entre elles, hors de toute considération de type nucléophile / électrophile.

1- La réaction de Diels Alder : sens direct

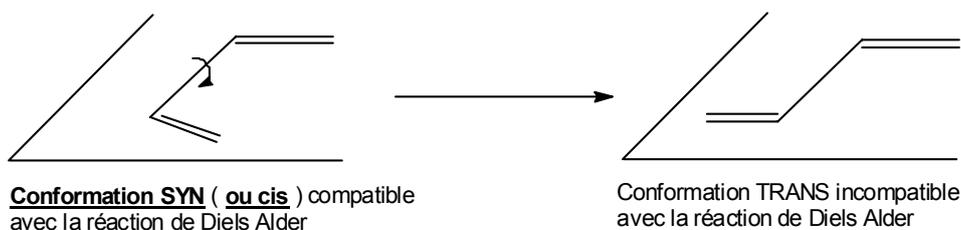
1-A LE BILAN

Découverte en 1924, cette réaction réalisée avec un mélange de buta 1,3-diène et d'éthylène fortement chauffé conduit entre autres au cyclohexène (minoritaire) et au 4-vinyl cyclohexène.(majoritaire) :

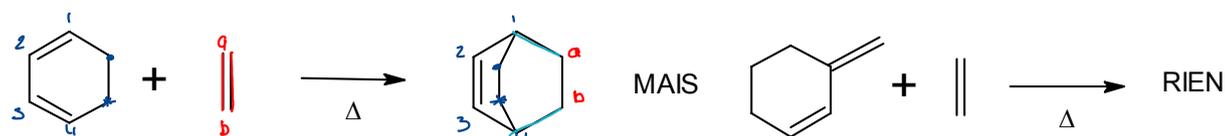


La réaction fonctionne entre un **DIENE à 4 électrons π** et une double liaison unique à **2 électrons π** , appelée **DIENOPHILE**, permettant d'obtenir la **formation d'un cycle à 6 centres, avec une fonction alcène intra cyclique**. Elle est appelée aussi **cycloaddition thermique 4+2**.

On montre que cette réaction ne peut se produire que si les deux fonctions alcène du diène peuvent se placer en conformation éclipsée dite SYN, dans le même plan :



Par exemple :



1-B LE MECANISME SELON LEWIS

• Présentation

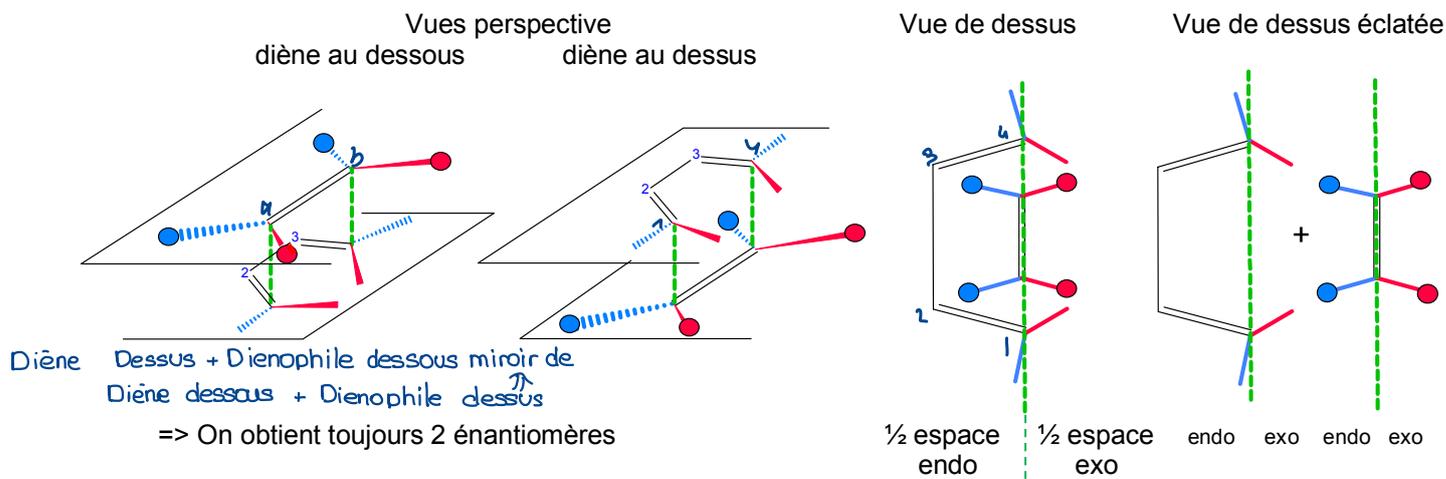
Ce mécanisme se note de façon classique par un système à 3 transferts électroniques simultanés, donc c'est un **mécanisme concerté**.



→ **Exercices 6** : savoir donner les résultats possibles pour une réaction de Diels alder.

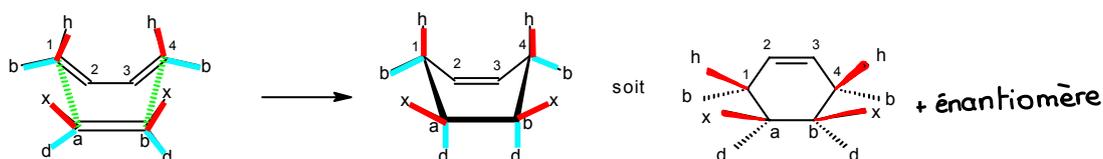
• Aspect stéréochimique

La particularité de cette réaction est que les deux molécules se placent dans 2 plans parallèles l'un au-dessus de l'autre, décalés, (les 2 positions étant envisageables). Les atomes établissent les liaisons de fermeture du cycle dans le même plan perpendiculaire : Cette **disposition en 2 plans parallèles superposés** prend le nom de **mécanisme concerté supra-supra**.

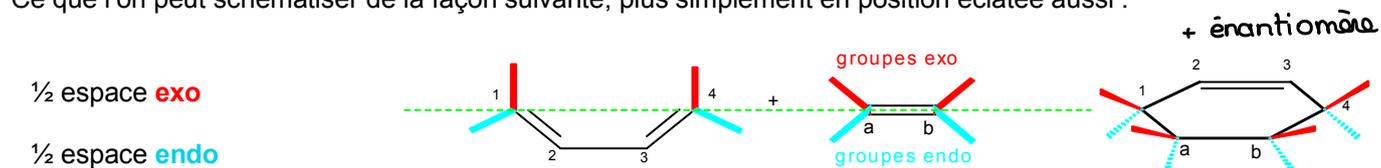


Vocabulaire **pour l'alcène** : Les groupes ● sont dits en position ENDO (pour intérieur du diène)
alors que les groupes ● sont dits en position EXO (pour extérieur du diène)

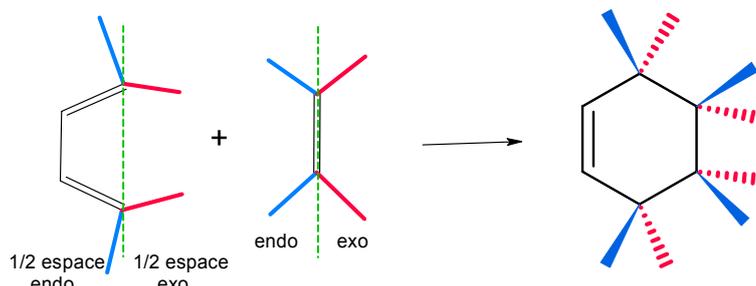
Que l'on peut dessiner aussi avec 2 plans parallèles, l'un devant l'autre, au lieu de l'un au-dessus de l'autre, de sorte que l'on voit apparaître une propriété stéréochimique remarquable :



Ce que l'on peut schématiser de la façon suivante, plus simplement en position éclatée aussi :



Ou en schématisation « verticale » :



Pour les groupes de l'alcène en syn : ils restent en syn dans le cycle formé.

Pour les groupes portés par les carbones 1 et 4 du diène : après analyse de leur position avant réaction, ils restent dans le même demi-espace dans le cycle formé, que dans la position avant réaction.

Sur les $2^4 = 16$ stéréoisomères a priori possibles, on n'en obtient donc au maximum que 4, qui dépendent de la stéréochimie Z ou E de chaque double liaison du diène et du diénophile : la réaction est **STEREOSPECIFIQUE**

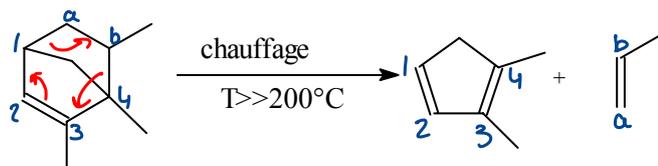
→ **Exercices 7** : Savoir utiliser le mécanisme supra/supra pour prévoir la stéréochimie du produit de la réaction de Diels Alder. Comprendre le vocabulaire endo/exo. Raisonner en rétrosynthèse en tenant compte de la stéréochimie.

2- La réaction de Rétro Diels Alder : sens indirect

Par un chauffage encore plus intense, la réaction est renversable.

Tout cycle à 6 centres avec 1 double liaison intracyclique peut s'ouvrir pour donner un diène et un alcène.

Exemple :



Ce résultat peut se justifier en thermodynamique : $\Delta_r S^\circ_{DA} < 0$; comme $\Delta_r H^\circ_{DA} < 0 \Rightarrow \Delta_r G^\circ_{DA}$ change de signe avec T

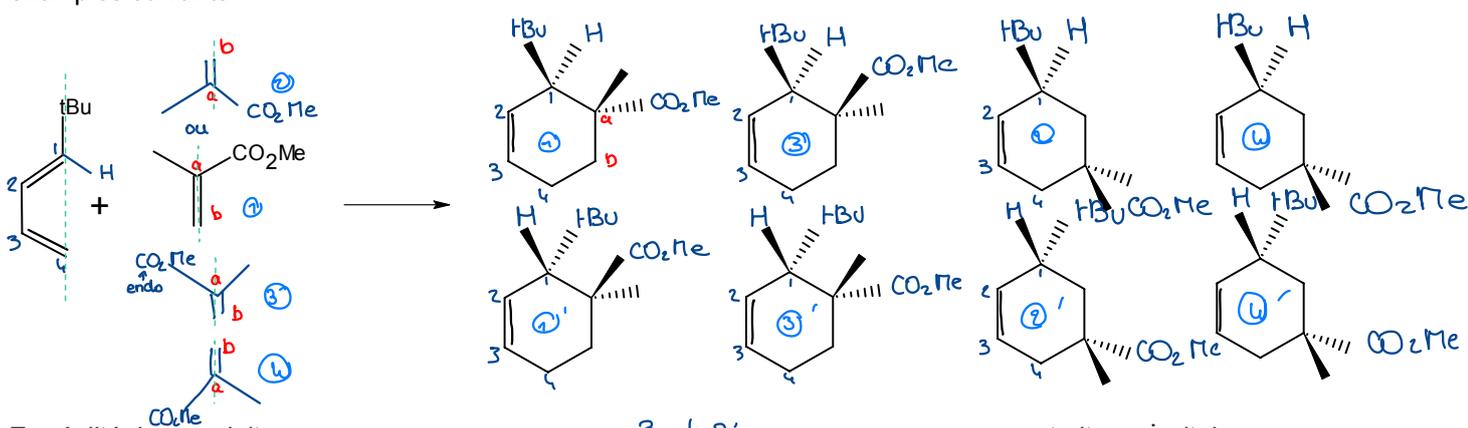
3- Les insuffisances du modèles de Lewis

En réalité, les propriétés de la réaction de Diels Alder sont beaucoup pointues :

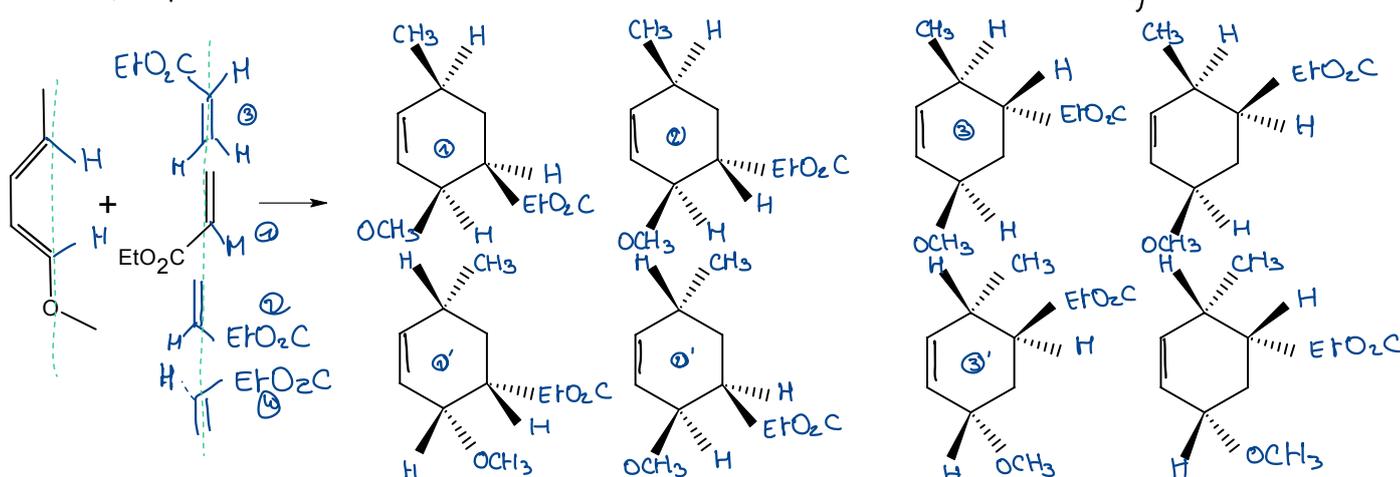
- 1) Elle est encore plus stéréospécifique que prévue, avec une orientation endo préférée pour certains groupes,
- 2) Elle est régiosélective.
- 3) D'un point de vue cinétique, certaines réactions sont plus rapides que d'autres.

Le modèle de Lewis ne permet d'interpréter aucun de ces 3 résultats expérimentaux, ou difficilement.

Exemples : Donner tous les produits envisageables par la réaction de Diels Alder dans le modèle de Lewis dans les exemples suivants :



En réalité, les produits 3 et 3' sont ultramajoritaires...



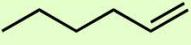
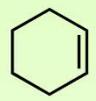
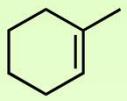
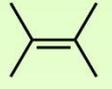
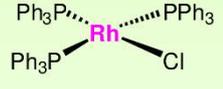
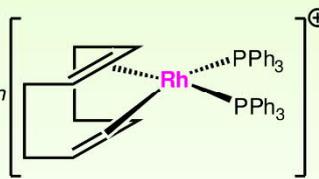
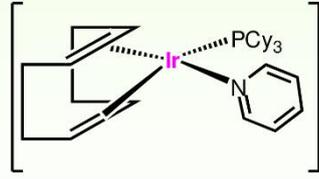
En réalité, les produits 1 et 1' sont ultramajoritaires...

Seul le modèle des orbitales moléculaires permet de justifier ces résultats expérimentaux, ce que nous verrons dans le cours "réactivité dans le modèle des orbitales moléculaires".

- **Exercices 8** : Tout : Savoir construire un cycle , prévoir le diène et le diénophile nécessaire (rétrosynthèse) pour construire un cycle souhaité, reconnaître une réaction de Diels Alder et une rétro Diels Alder.

ANNEXE

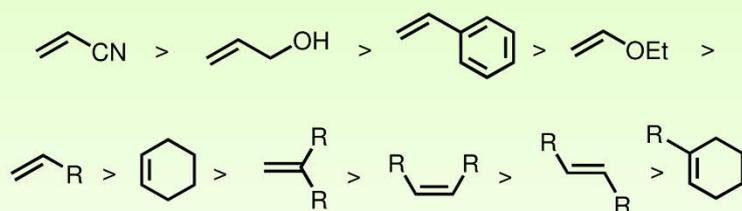
DOCUMENT 1 :

		TOF (h ⁻¹)			
					
<i>Wilkinson</i>		650	700	13	---
<i>Schrock-Osborn</i>		4000	10	---	---
<i>Crabtree</i>		6400	4500	3800	4000

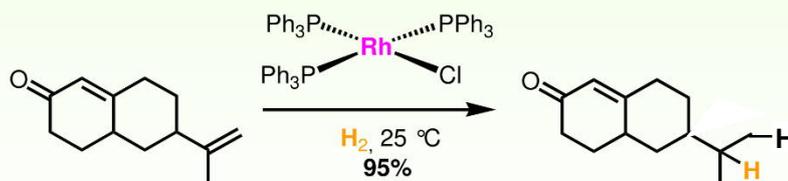
Les catalyseurs cationiques, plus électrophiles, sont les plus actifs. Ils favorisent la complexation de l'alcène, ce qui est souvent l'étape cinétiquement déterminante.

DOCUMENT 2 :

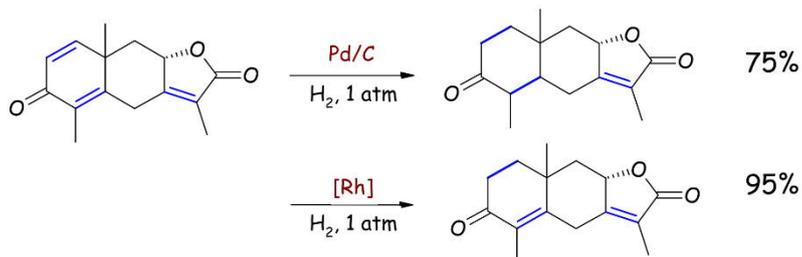
Réactivité des alcènes :



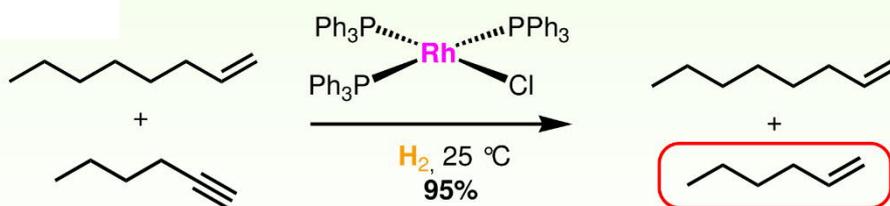
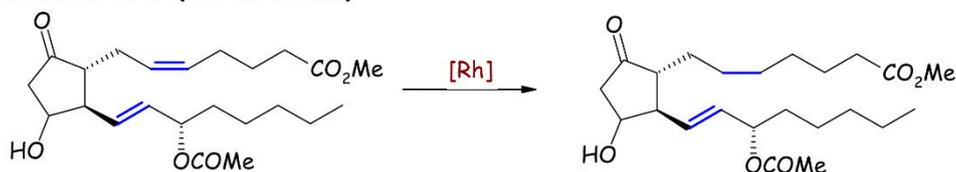
Sélectivité :



+ sélectif que catalyseur hétérogène (régiosélectif)

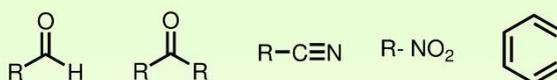


+ stéréosélectif (cis vs trans)



d'autres insaturations sont en général inertes dans ces conditions :

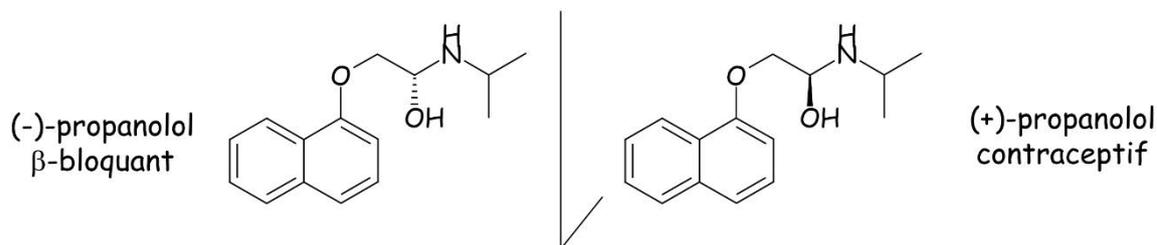
Généralement pas touchés dans ces conditions douces :



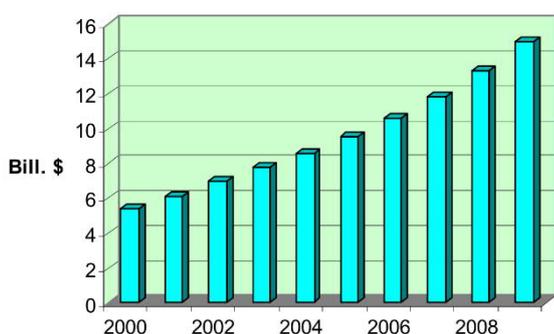
DOCUMENT 3 :

Seulement 5% des hydrogénations industrielles ont lieu par la voie de la catalyse homogène, mais c'est la voie ultramajoritaire dans le cadre de la **catalyse asymétrique**, c'est-à-dire **énantiosélective**, en particulier dans la synthèse de médicaments .

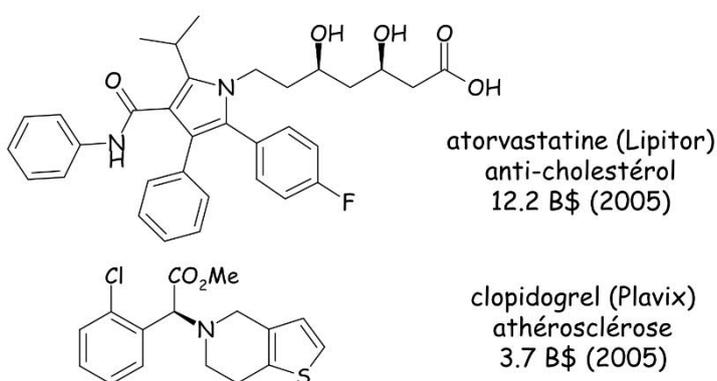
Effet de la chiralité



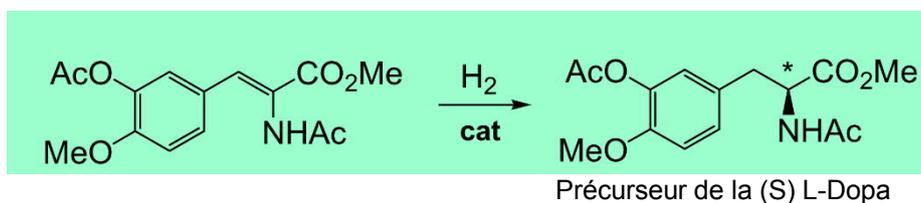
Production industrielle



Croissance annuelle de 11 à 15 % par an



C'est grâce à des ligands bien choisis sur le catalyseur que cette énantiosélectivité s'exerce. L'exemple le plus célèbre est la synthèse de la L-Dopa, médicament qui aide les patients atteints de la maladie de Parkinson .



Cette énantiosélectivité se chiffre :

$$\text{On note ee, l'excès énantiomérique : } ee = \frac{(\text{énantiomère}_{\text{majoritaire}} - \text{énantiomère}_{\text{minoritaire}})}{\text{quantité}_{\text{totale}}_{\text{des}}_{\text{2}}_{\text{énantiomères}}} \times 100$$