

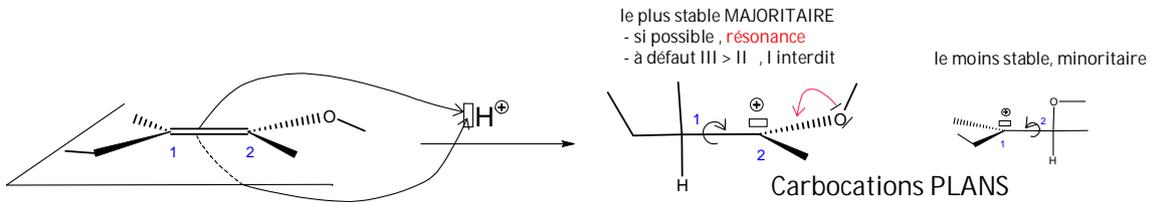
A PARTIR DES ALCÈNES

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

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

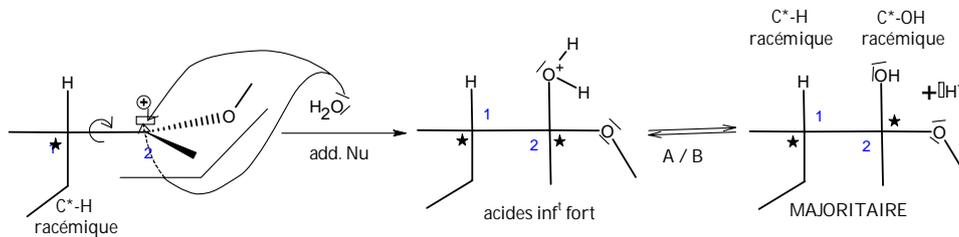
Conditions de l'hydratation ACIDE : **ALCÈNE** + H₂SO₄ (fournit H⁺) dilué (ie H₂O présent) → alcool

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



Étape LENTE, contrôle cinétique, on passe par le C⁺ le plus bas en NRJ => k la plus élevée

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

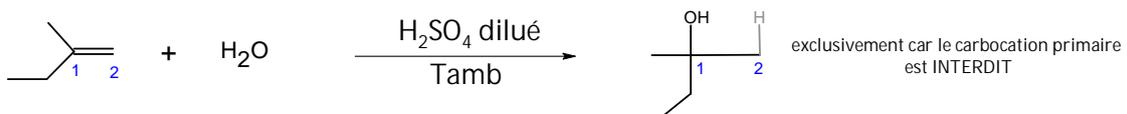


Étapes RAPIDES : Add Nu de H₂O suivi d'une A / B spontanée

1-C BILAN DE L'HYDRATATION ACIDE DES ALCÈNES

Réaction **REGIOSELECTIVE**, 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)



T_{amb} pour éviter la déshydratation : pas assez d'énergie pour casser C – H en α

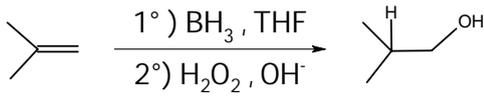
1-D POURQUOI SEULEMENT L'ACIDE SULFURIQUE ? POURQUOI A TEMPERATURE AMBIANTE ?

HSO₄²⁻ : charge – délocalisée => mauvais Nucléophile => H₂O nucléophile prioritaire => alcool

Si autre nucléophile présent, meilleur que H₂O => agit sur le C⁺ à la place de H₂O => alcène + HX → R-X

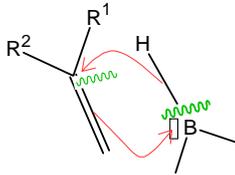
2- Hydroboration des alcènes : addition électrophile sous contrôle STERIQUE

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



Régiosélectivité :
□B se fixe sur le C le - encombré de l'alcène le - encombré
-OH se fixe à la place du bore par hydrolyse oxydante basique

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



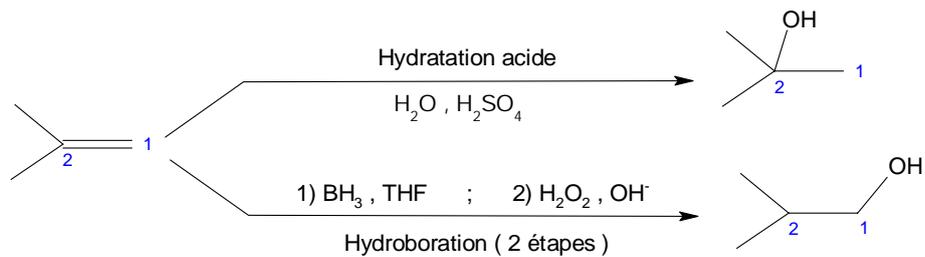
Placer le Bore près du C le moins encombré , la liaison B-H parallèle à C=C
la liaison pi s'ouvre vers B => H⁺ se fixe sur C le plus encombré

Se produit 3 fois si on part de BH_3 -> $\text{B}-(\text{C}-\text{CH}(\text{R}_1\text{R}_2))_3$
Tri alkyl borane

2-C- L'INTERET DES BORANES ENCOMBRES

Accroît la régiosélectivité .

Récapitulatif du I: pour passer d'alcène à alcool :



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

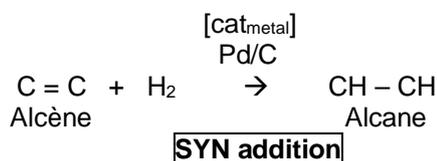
1- Hydrogénation des alcènes et alcynes en catalyse hétérogène métallique

1-A EXEMPLES ET STEREOCHIMIE

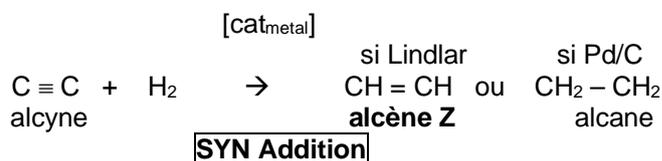
Catalyse **Hétérogène sur métal pulvérulent**

Conditions : H₂ gaz , P = 1 Bar , T_{ambiante}

Sur ALCENE Réaction stéréospécifique



Sur ALCYNE Réaction stéréosélective



Catalyseur de Lindlar = Pd / C EMPOISONNE
par quinoléïne, ou BaSO₄ ou ...

Chimiosélective : à **P = P° et T_{ambiante}** , **ne réagit pas sur les C=O** , mais peut, à P élevée et T élevée

1-B "MECANISME"

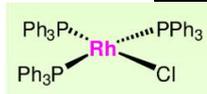
- 1- Physisorption de H₂ et C=C ou C≡C (liaisons de Van der Waals)
- 2- Chimisorption (H₂ et C=C ou C≡C établissent des liaisons avec le métal => liaisons affaiblies)
- 3- REACTION : SYN addition (H₂ sous C – C)
- 4- Désorption

Savoir schématiser

2- Hydrogénation des alcènes et alcynes en catalyse homogène

Catalyse homogène en présence de Complexes métalliques

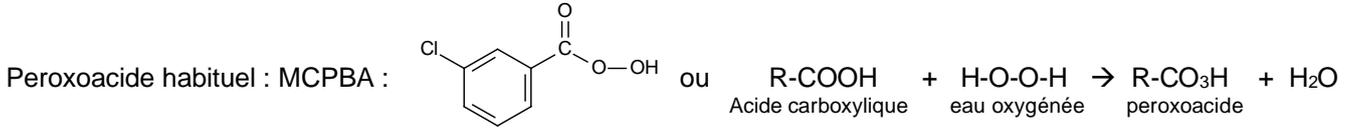
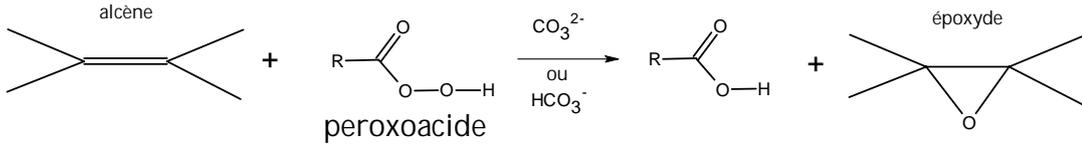
Wilkinson =



Idem que Pd/C , mais + de régiosélectivité ou stéréosélectivité

III- CONVERSION DES ALCENES PAR OXYDATION

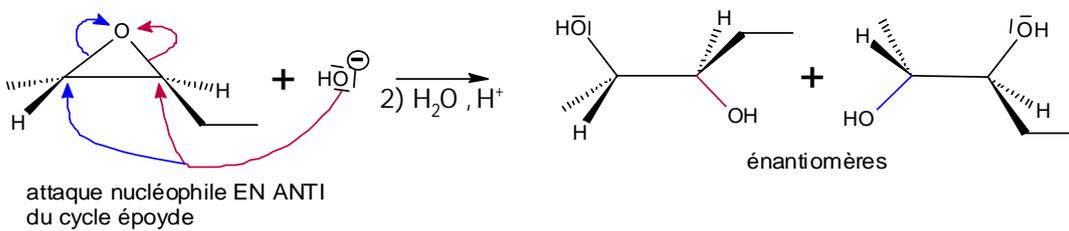
1- Obtention des époxydes par oxydation



Régiosélective : réagit **plus vite** sur les alcènes les plus riches en e⁻ , donc **sur les alcènes les + substitués**.

2- Exploitation des époxydes obtenus

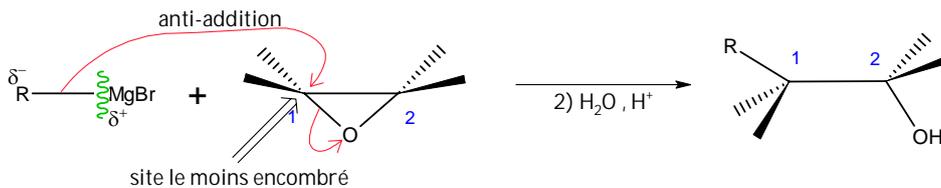
2-A : HYDROLYSE BASIQUE DES EPOXYDES : OBTENTION DE DIOLS ANTI



Bilan à partir d'un alcène : on sait faire un diol ANTI en 2 séquences :



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



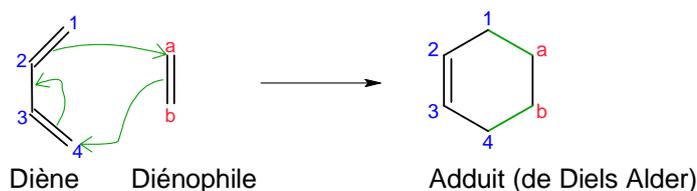
2-C- GENERALISATION : ACTION DE TOUT NUCLEOPHILE

Remplacer R⁻ par tout Nu⁻ est possible

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

1- La réaction de Diels Alder : sens direct

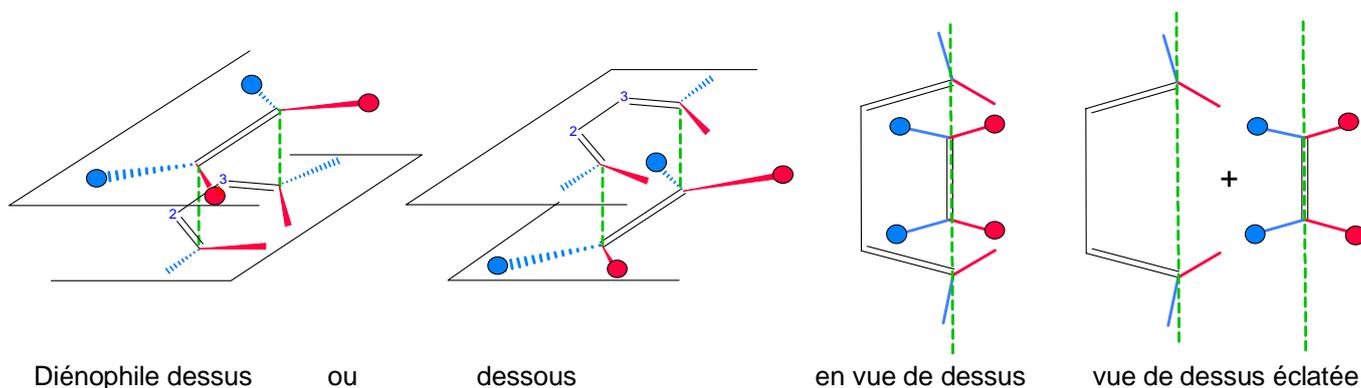
1-A LE BILAN



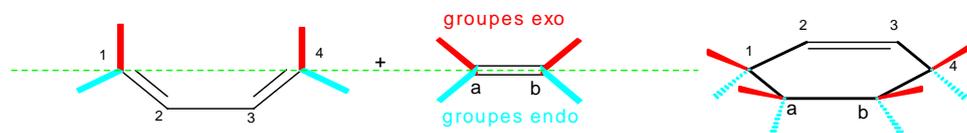
1-B LE MECANISME SELON LEWIS

Mécanisme SUPRA-SUPRA ($\leftarrow \rightleftarrows$ dans 2 plans parallèles) \Rightarrow Stéréospécificité .

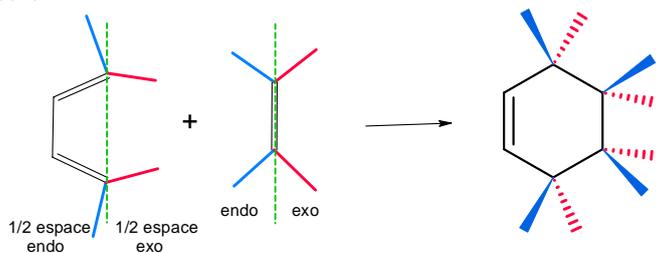
Atomes 1 et 4 du diène et a et b du diénophile dans le même plan perpendiculaire (vert)



$\frac{1}{2}$ espace ENDO / $\frac{1}{2}$ espace EXO (définis par le diénophile)

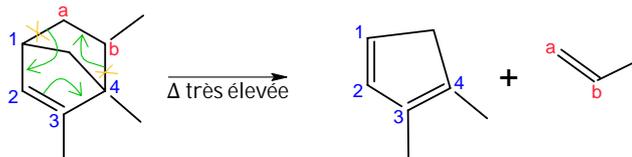


Ou en schématisation « verticale » :



2- La réaction de Rétro Diels Alder : sens indirect

En chauffant encore plus , on inverse la réaction de Diels Alder : tout cycle à 6 centres se "sépare" en un diène et un alcène :



3- Les insuffisances du modèles de Lewis

Propriétés régiosélectives et stéréospécifiques plus ciblées ne sont pas explicables par Lewis
 \Rightarrow Modèle des OM nécessaire