

# Chimie organique

## Chapitre 3 : Additions sur les hydrocarbures insaturés

Savoir	Savoir-faire
Alcène : structure, spectroscopie, réactivité	Ecrire et nommer un alcène. Identifier la C=C en IR et les H d'alcènes en RMN
Hydratation des alcènes	Ecrire les mécanismes réactionnels, justifier la stéréochimie et le régiosélectivité
Hydroboration des alcènes	
Hydrogénation des alcènes	

## **Introduction**

Les composés éthyléniques constituent un ensemble plus large que les alcènes, de composés comportant une double liaison carbone-carbone. Les hydrocarbures cycliques ayant une double liaison ou cyclènes appartiennent à cette catégorie. On notera qu'une double liaison éthylénique ne constitue pas un groupe fonctionnel puisqu'elle fait partie de la chaîne carbonée.

## **I) Les alcènes**

### **1) Structure**

#### **Double liaison C=C**

#### **Stéréochimie**

#### **Orbitales**

## 2 ) Spectroscopie

On retrouve les principales informations suivantes en spectroscopie :

- Spectroscopie UV : transition  $\pi \rightarrow \pi^*$

- Spectroscopie IR : élongation C=C à  $1650 \text{ cm}^{-1}$ .
- Spectroscopie RMN :
  - déplacements chimiques des H éthyléniques vers 5 et 6 ppm.
  - Détermination des position cis ou trans avec les constantes de couplage

### 3 ) Réactivité

#### Nucléophilie des alcènes

#### Réactions d'oxydo-réduction

## II ) Hydratation des alcènes

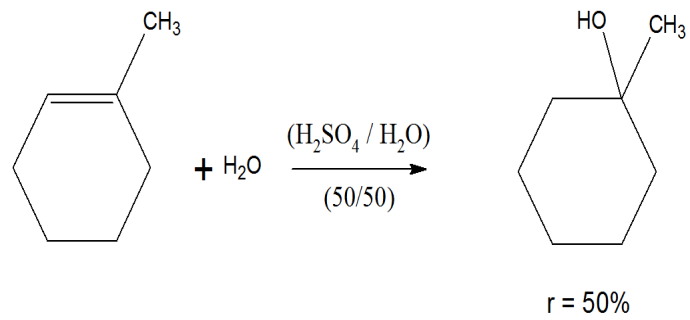
### 1 ) Réaction

#### Mode opératoire :

- Mélange alcène + H<sub>2</sub>O + acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (souvent un mélange 50/50 eau/acide).
- Température ambiante ou léger chauffage.

**Bilan** : la réaction permet d'obtenir un alcool

## Exemple

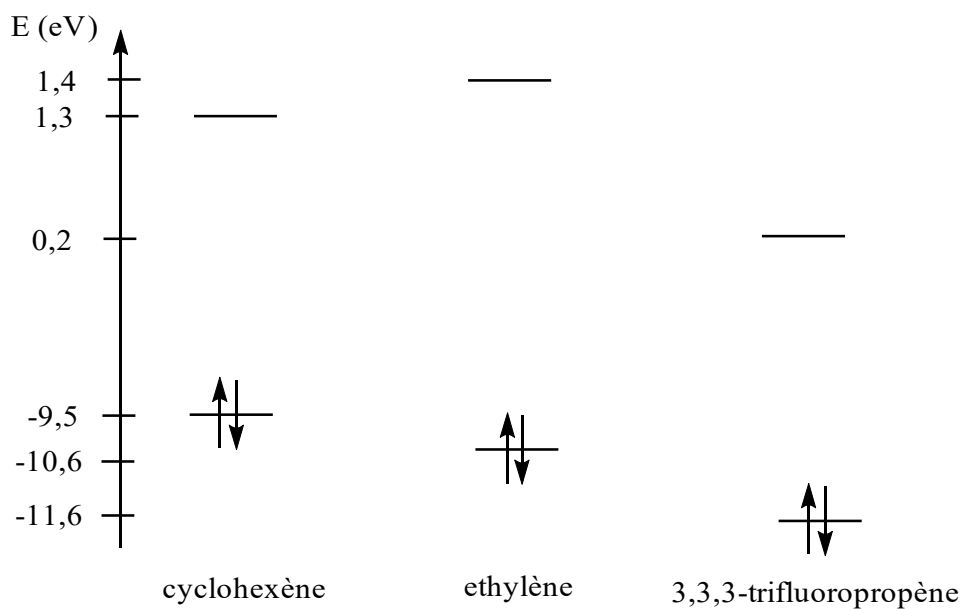


→ réaction **régiosélective**.

→ l'acide sulfurique n'apparaît pas dans le bilan de la réaction : il s'agit d'un **catalyseur**.

## 2 ) Mécanisme

### 3) Réactivité comparée des alcènes



### 4) Transposition

L'hydratation du 3-méthylbut-1-ène conduit majoritairement au 2-méthylbutan-2-ol au lieu du 3-méthylbutan-2-ol.

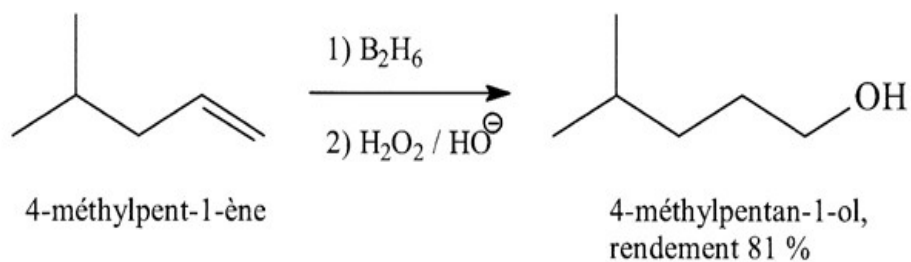
### III ) Réaction d'hydroboration

#### 1 ) Les boranes

On utilise le borane  $\text{BH}_3$  pour effectuer des réactions d'hydroboration. Il s'agit d'un gaz toxique et inflammable.

Réactivité :

#### 2 ) Bilan simplifié



**Intérêt :** transformer un alcène en alcool avec le groupement OH en bout de chaîne.

**Analogue :** hydratation des alcènes (régiosélectivité différente)

### 3 ) Mécanisme

#### Première étape : addition électrophile

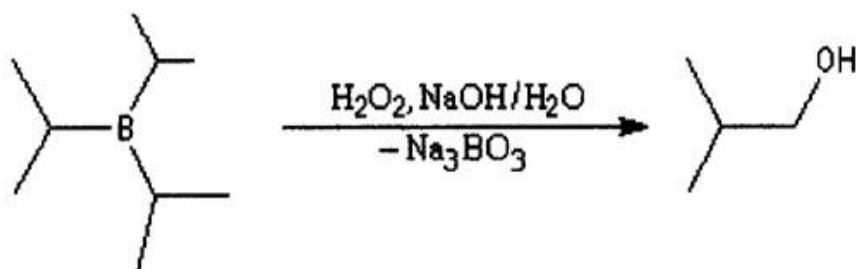
Caractéristiques de cette étape :

- **Régiosélective** : addition du bore sur le carbone le moins encombré → encombrement stérique.
  
- **Stéréosélective** : addition SYN
  
- **Peut se répéter** : on peut additionner jusqu'à 3 alcènes sur un borane.



## Deuxième étape : oxydation des trialkylboranes

On passe de l'alkylborane à l'alcool :

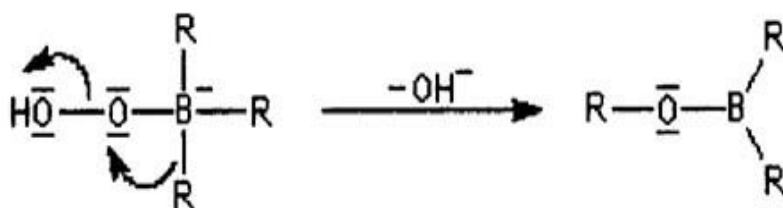


En détail :

- Addition de l'ion  $\text{HOO}^-$  :



- Transposition de l'intermédiaire organoborique :



Cette étape se déroule avec **rétention de configuration**.

On peut la réaliser trois fois :



- Hydrolyse en alcool :

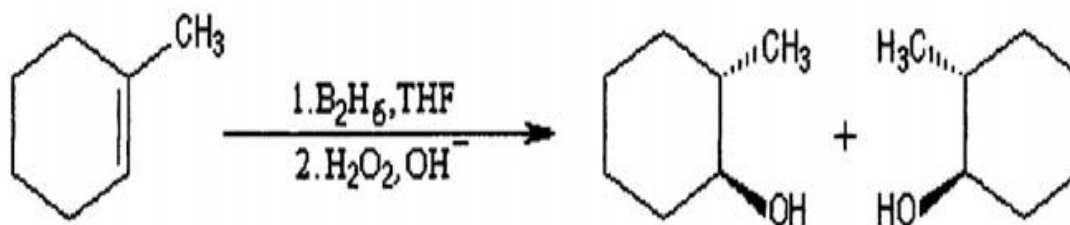


#### 4) Aspect stéréochimique

La réaction possède les caractéristiques suivantes :

- Addition diastéréospécifique SYN
- Rétention de configuration.

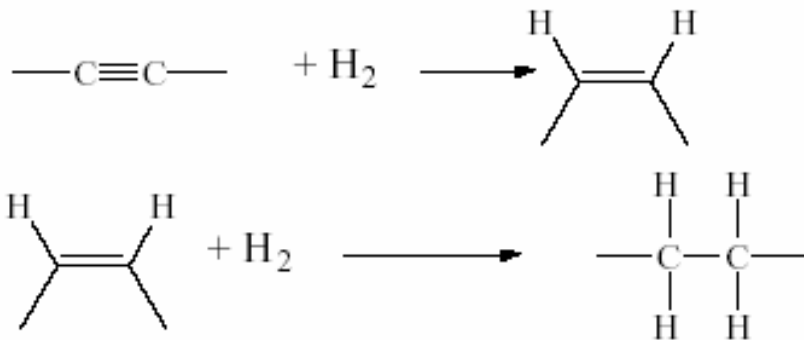
Exemple :



### III ) Réaction d'hydrogénation catalytique

#### 1) Bilan

#### Exemples :



#### Bilan :

#### Caractéristiques :

- Réaction fortement exothermique
  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
- Pratiquement totale dans les conditions usuelles
  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
- Réaction renversible

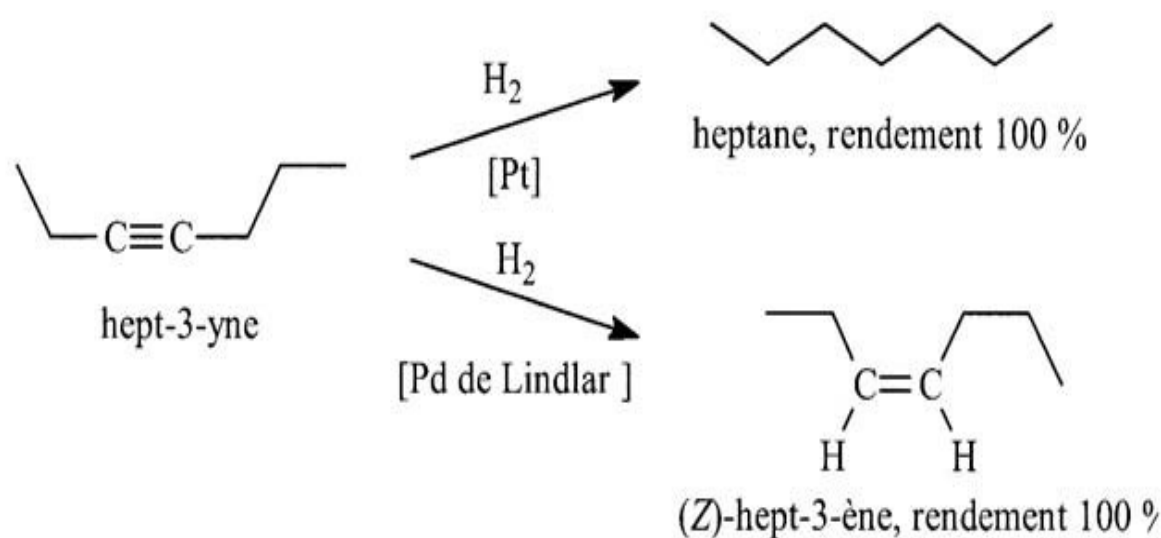
## 2 ) Catalyse hétérogène

Dans ce type de catalyse, **les réactifs et le catalyseur appartiennent à des phases distinctes**. Il s'agit souvent d'un métal possédant une grande surface spécifique.

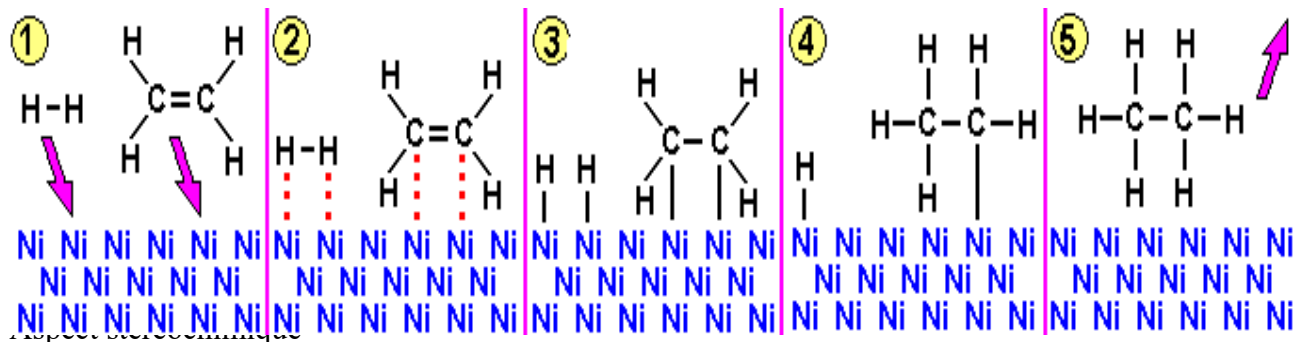
### Exemples de catalyseur

- Platine ou palladium déposés sur du carbone.
- catalyseur d'Adams : dioxyde de platine  $\text{PtO}_2$  réduit en Pt par  $\text{H}_2$  in situ.
- nickel de Sabatier préparé par réduction de NiO par  $\text{H}_2$ .
- nickel de Raney préparé en attaquant un alliage Ni-Al par la soude .
- Catalyseur de Lindlar Pd sur  $\text{CaCO}_3$  désactivé par un mélange d'acétate de plomb et de quinoléine → réduction d'alcyne en alcène.

### Exemple de réactions



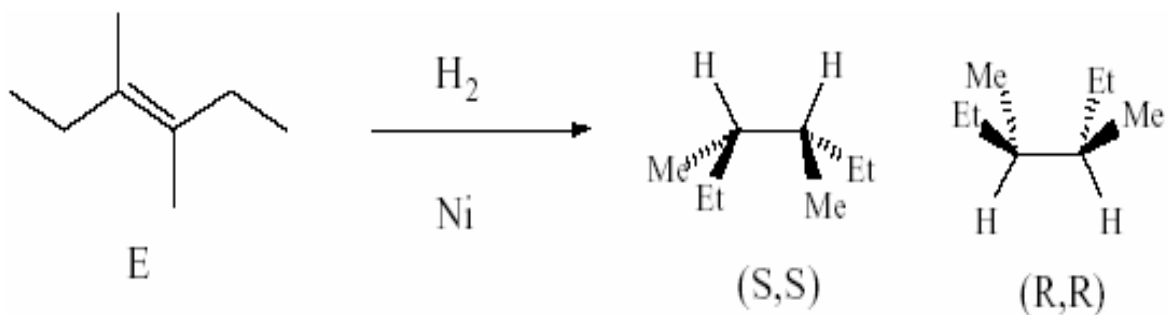
## Mécanisme réactionnel



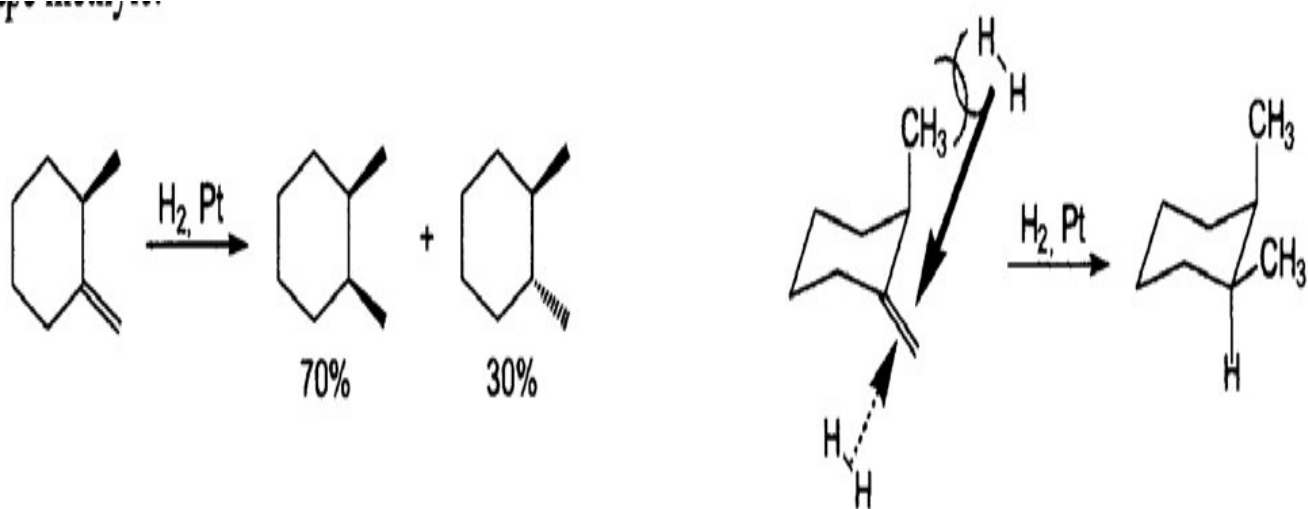
### Caractéristiques :

- SYN addition
- Réaction diastéréospécifique

### Exemples



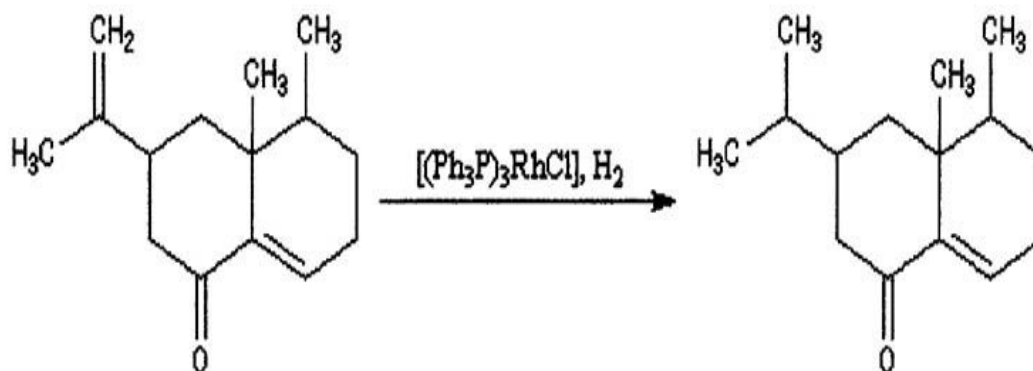
Exemple 2 :



### 3) Catalyse homogène

Dans ce type de catalyse, **les réactifs et le catalyseur appartiennent à la même phase**. On utilise un complexe comme catalyseur.

On utilise souvent le catalyseur de Wilkinson à base de rhodium :



**Intérêt** : chimiosélectif

**Stéréochimie** : Syn-addition

**Etapas** :

- Addition oxydante du dihydrogène sur le métal
- Echange de ligands alcène/phosphine autour du métal
- Insertion d'un hydrogène sur l'alcène coordonné
- Elimination réductrice, qui conduit à l'obtention finale de l'alcane.