

# Chimie organique

## Chapitre 1 : Additions sur les hydrocarbures insaturés

### I ) Les alcènes

#### 1 ) Structure

Tableau XVII-1. *Caractéristiques des liaisons carbone-carbone*

	alcane	alcène
Longueur (pm)	154	134
Énergie de liaison (kJ.mol <sup>-1</sup> )	346	615

## Diastéréoisomérisie Z/E

composé	moment dipolaire (D)	température d'ébullition (°C)
(Z)-But-2-ène	0,4	4
(E)-But-2-ène	0	1

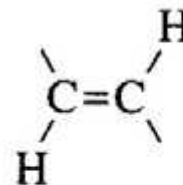
## 2 ) Spectroscopie

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

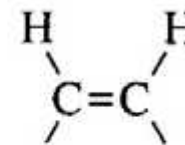
Spectroscopie IR : élongation C=C à  $1650 \text{ cm}^{-1}$ .

Spectroscopie RMN :

- déplacements chimiques des H éthyléniques vers **5 et 6 ppm**.
- **Détermination des position cis ou trans** avec les constantes de couplage



position *trans* :  
 $J > 14 \text{ Hz}$



position *cis* :  
 $J < 14 \text{ Hz}$

### 3 ) Réactivité

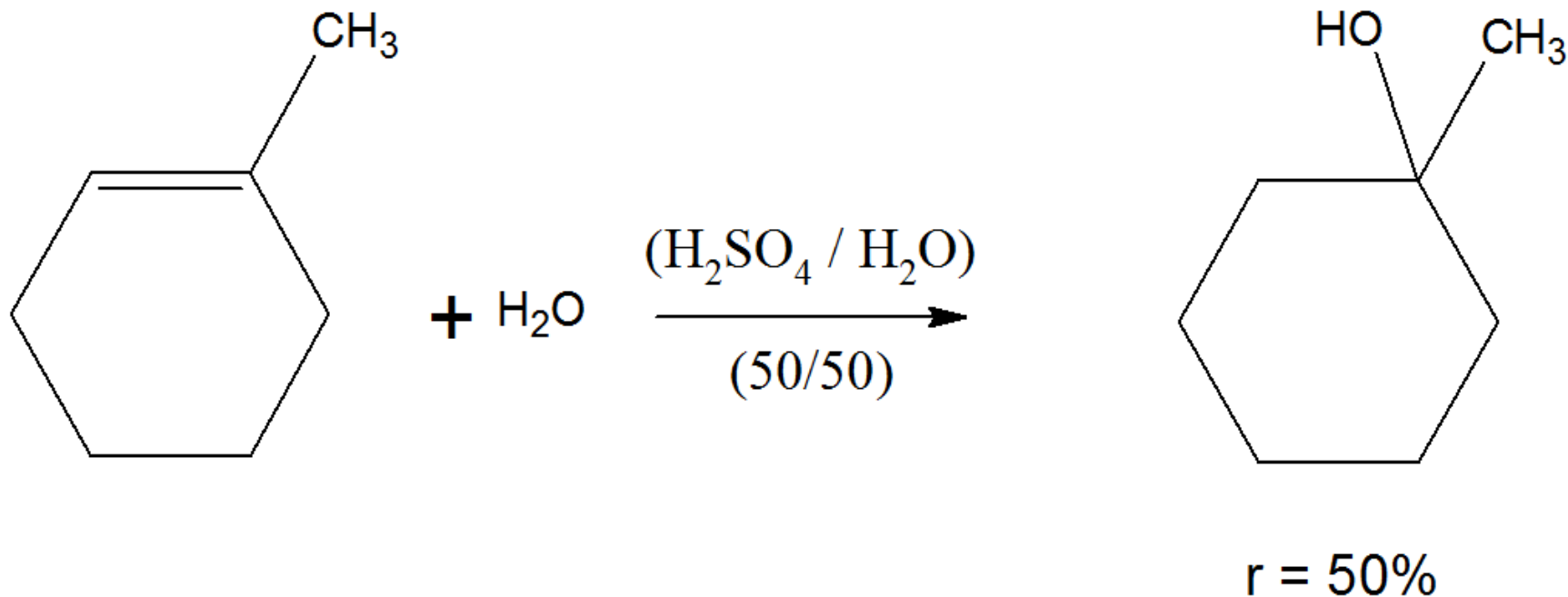
- **Nucléophilie** des alcènes.
- Réactions **redox** possibles.

## II ) Hydratation des alcènes

### 1 ) Réaction :

- Mélange alcène +  $H_2O$  + acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) (souvent un mélange 50/50 eau/acide).
- Formation d'un **alcool**.
- Température ambiante ou léger chauffage.

## 2 ) Exemple :



→ réaction **régiosélective**

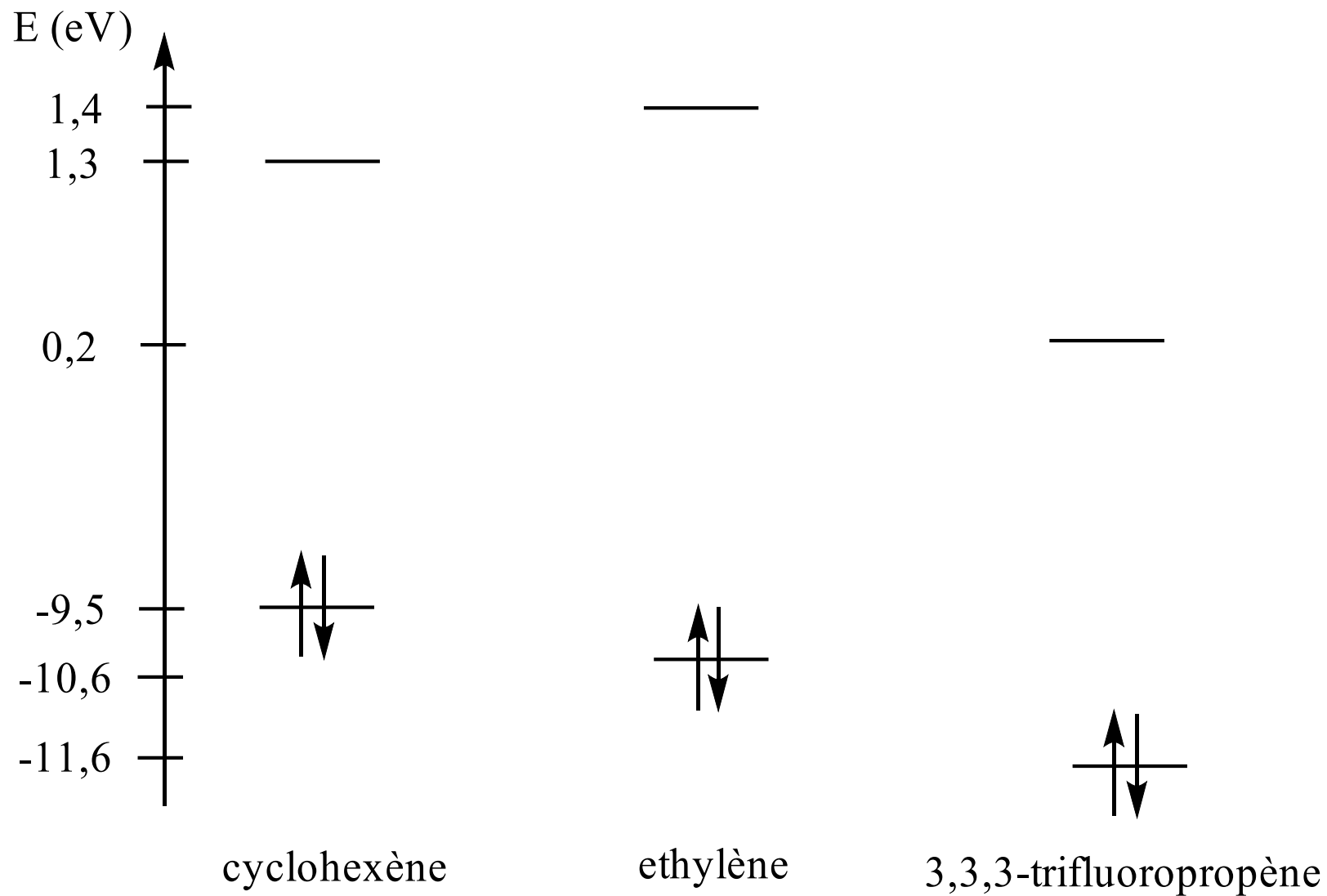
→ l'acide sulfurique n'apparaît pas dans le bilan de la réaction : **catalyseur**.

### 3 ) Mécanisme

Cf tableau

- Réaction **régiosélective**.
- Réaction **non stéréosélective**.

## 4 ) Réactivité comparée des alcènes





# 5 ) Transposition

# III ) Réaction d'hydroboration

## 1 ) Les boranes

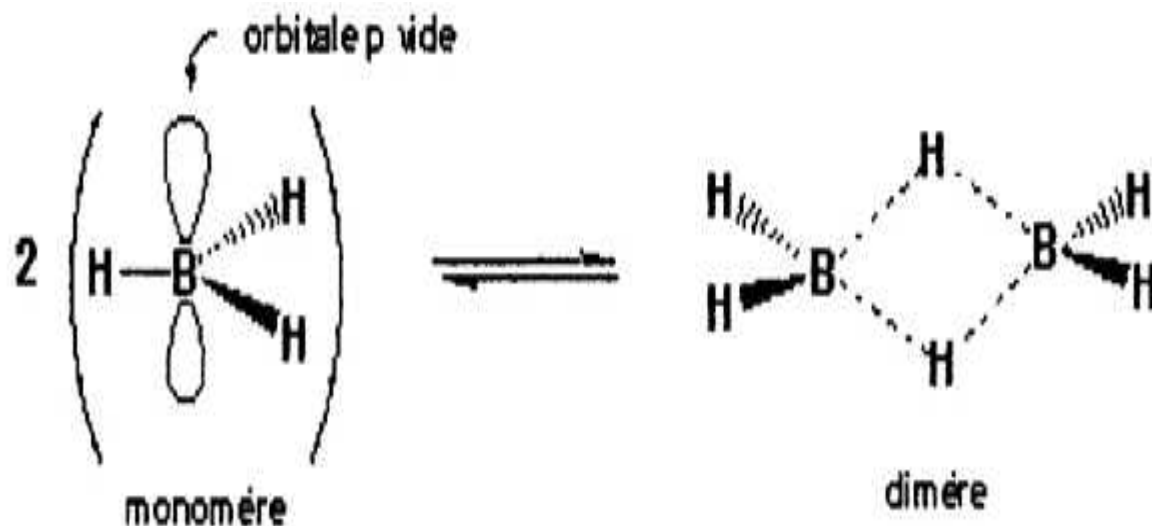
Borane :  $\text{BH}_3$

Gaz

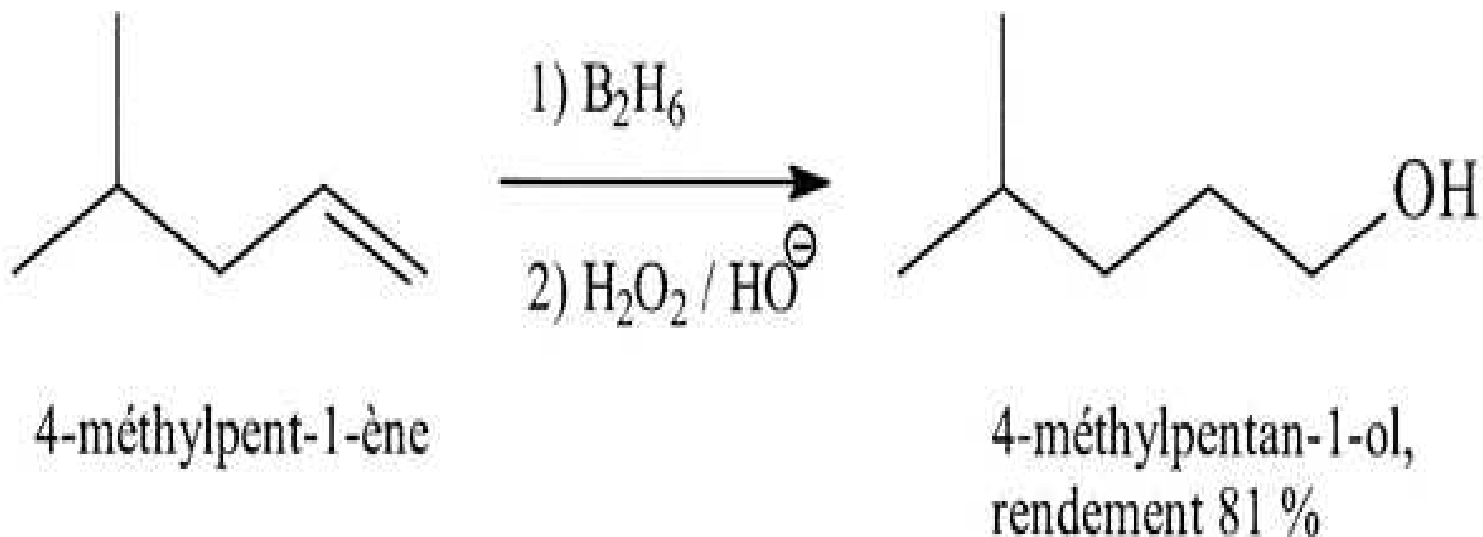
Toxique

Inflammable

Dimérisation :



## 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

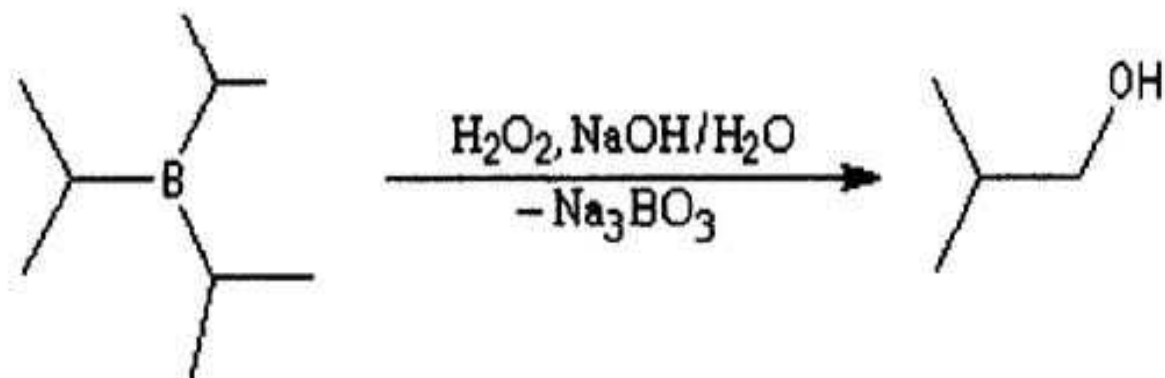
Alcène utilisé : 2-méthylpropène.

## 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

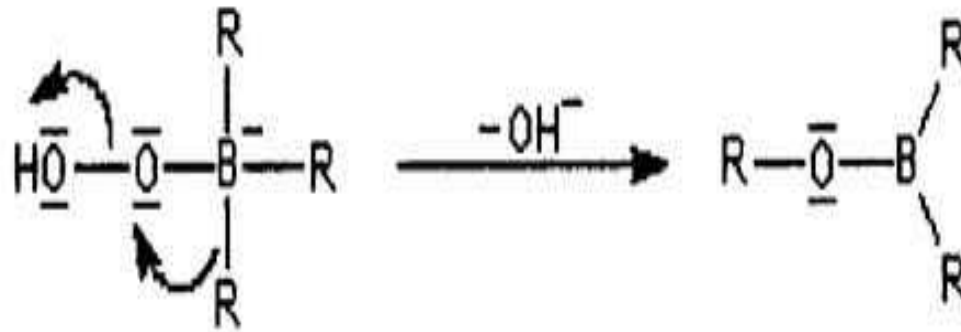
On passe de l'alkylborane à l'alcool :



En détail :



**Transposition** de l'intermédiaire organoborique :



Avec rétention de configuration.

On peut la réaliser trois fois :



Hydrolyse en alcool :



En résumé :

- Addition électrophile du borane
- Addition de  $\text{HOO}^-$  sur l'alkylborane
- Transposition
- Hydrolyse

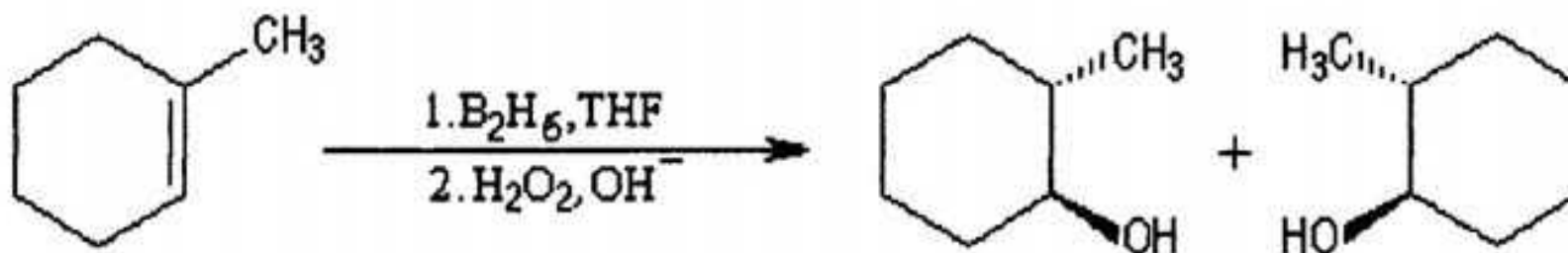


## 4 ) Aspect stéréochimique

Addition **diastéréospécifique SYN**

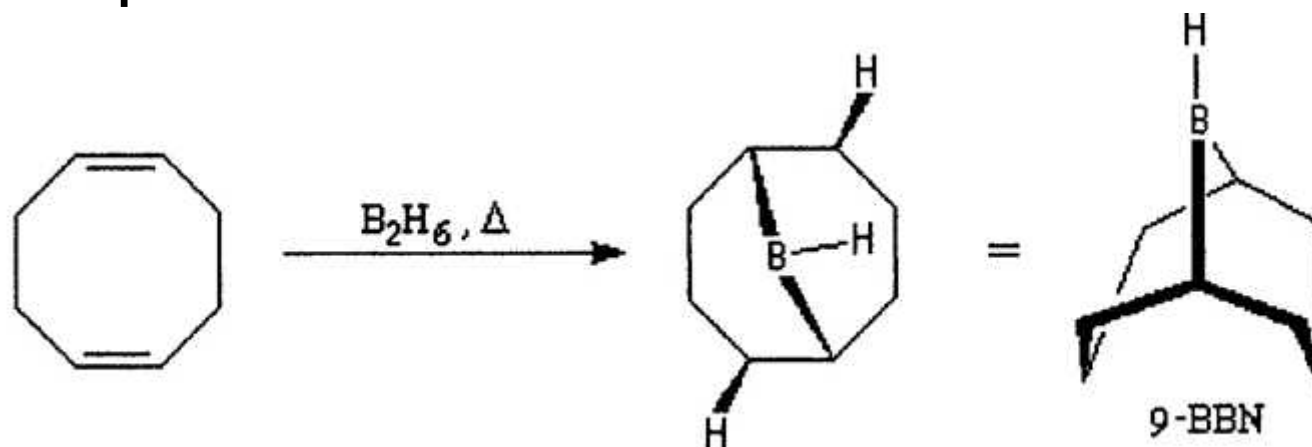
Rétention de configuration lors de la transposition.

Ex :



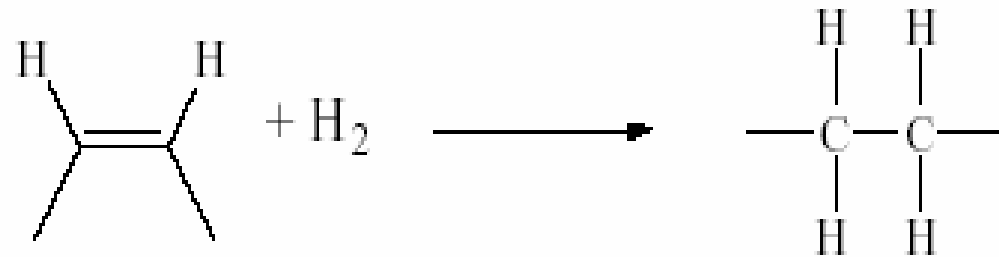
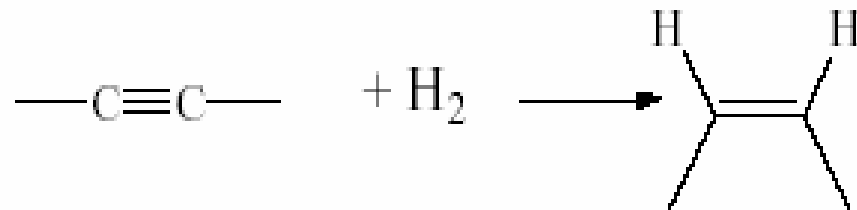
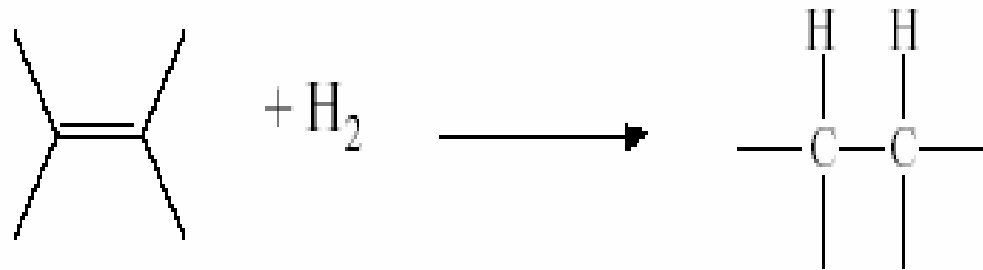
Remarque : on utilise parfois

d'autres boranes  
comme le 9 BBN  
→ chimiosélectif

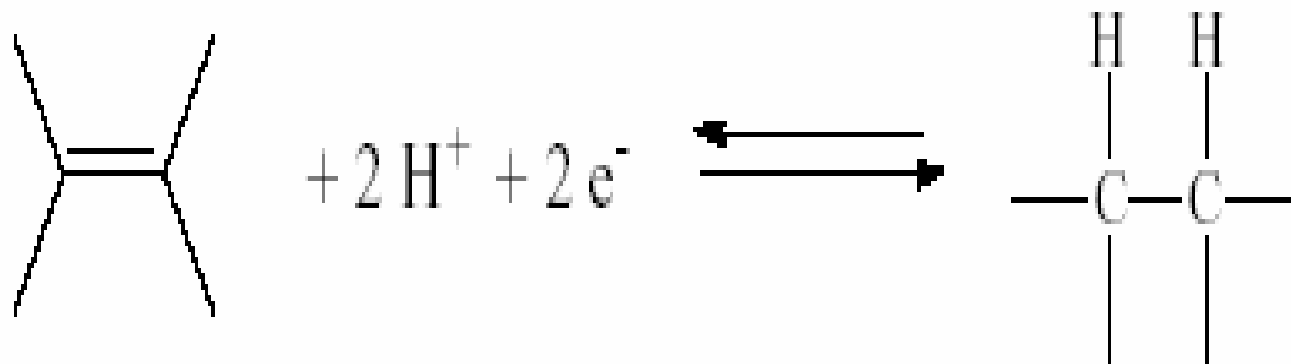


# III ) Réaction d'hydrogénation catalytique

## 1 ) Bilan



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



## 2 ) Catalyse hétérogène

- Réactifs et catalyseur → **phases distinctes**
- Souvent un métal
- **Grande surface spécifique**
  - poudre
  - solide poreux

## Exemples de catalyseur

Platine ou palladium déposés sur du carbone

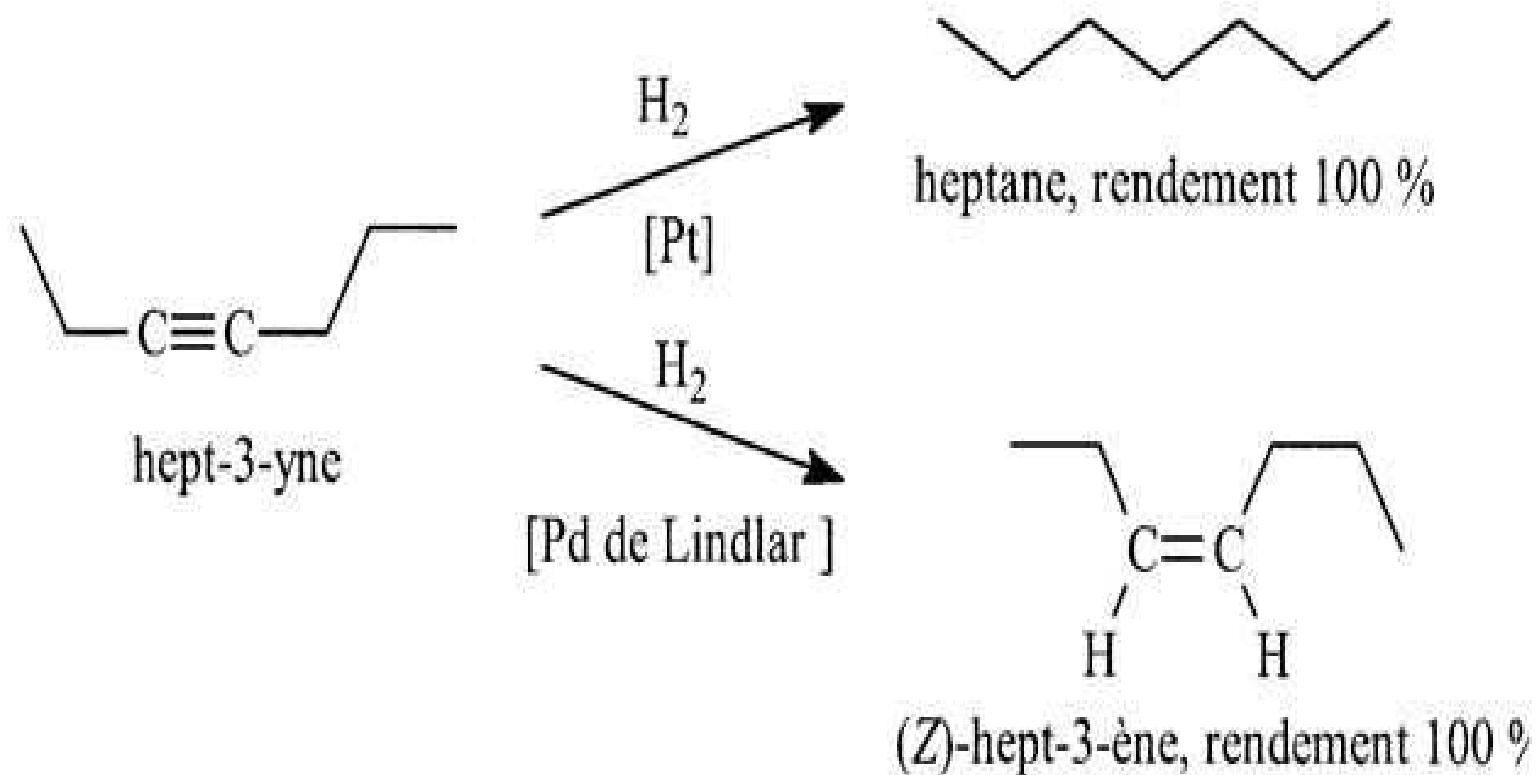
catalyseur d'Adams : dioxyde de platine  $\text{PtO}_2$  réduit en Pt par  $\text{H}_2$  in situ

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.**

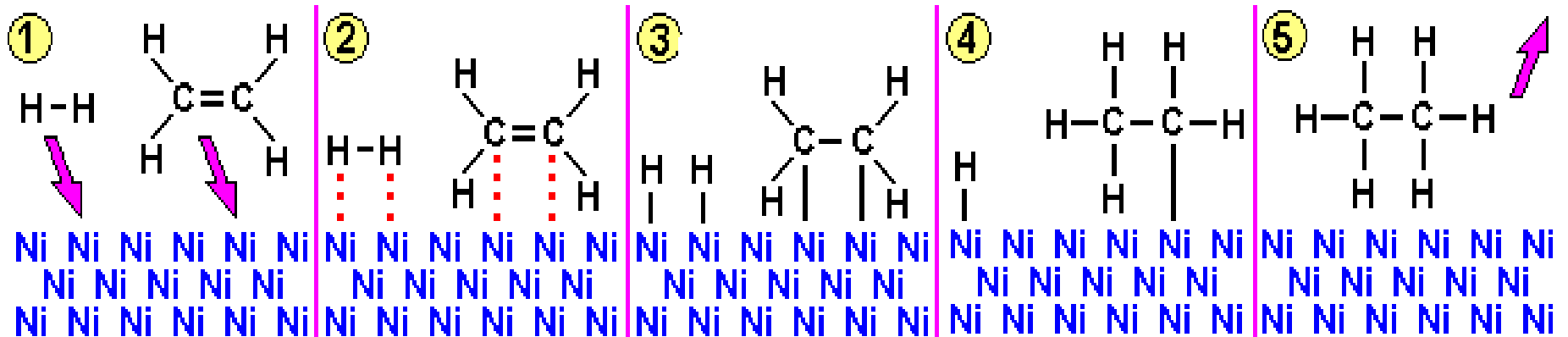
# Exemple



# Mécanisme réactionnel

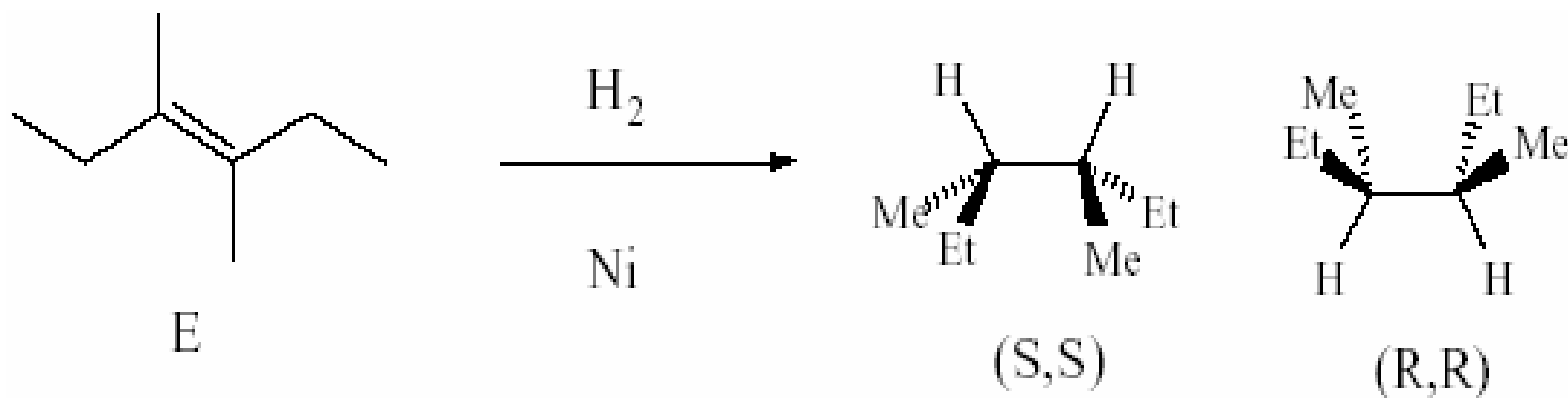
## 5 étapes :

- Diffusion des réactifs
- Chimisorption
- Réaction
- Désorption des produits
- Diffusion des produits



# Aspect stéréochimique

- **SYN addition**
- Réaction **diastéréospécifique**

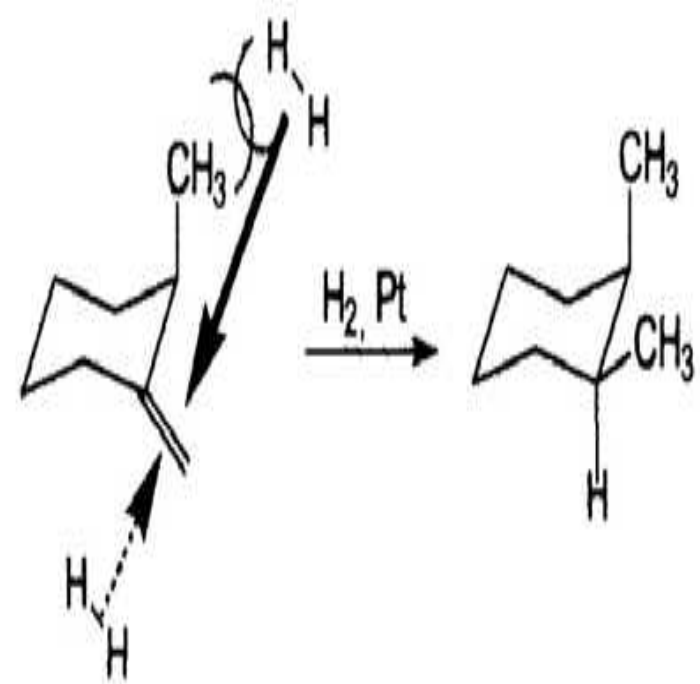
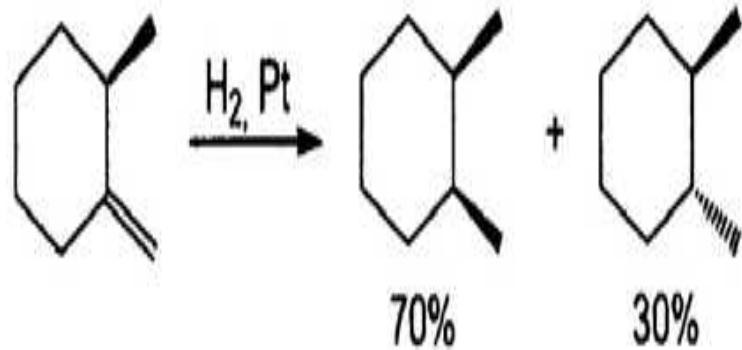


E → couple (RR, SS)

Z → (R,S) composé méso



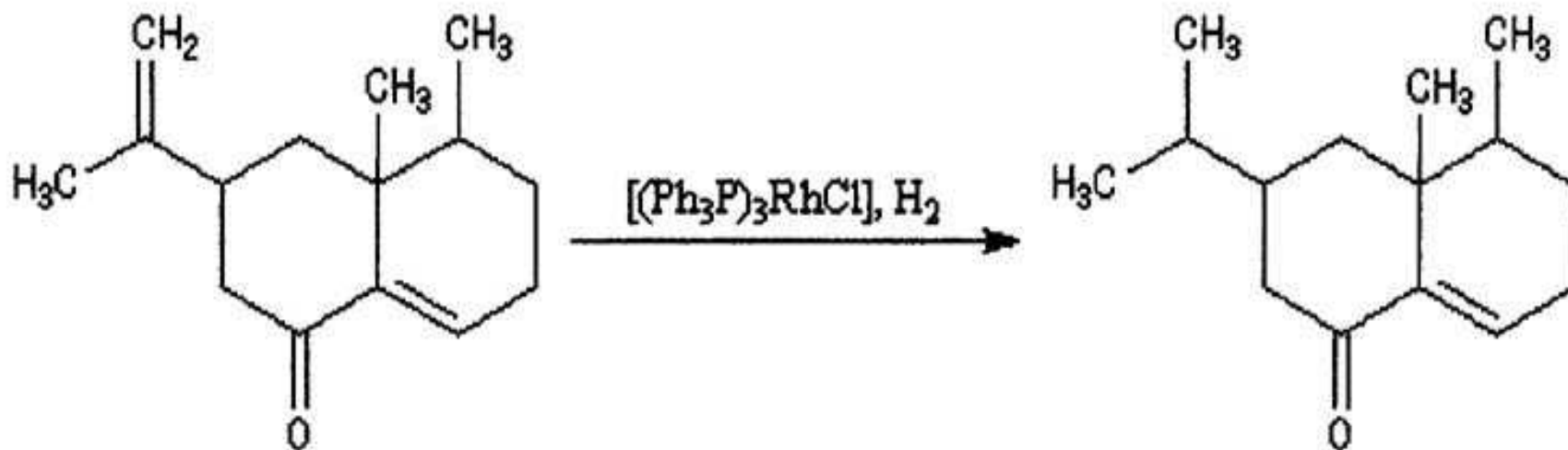
Reaction mechanism:



### 3 ) Catalyse homogène

Catalyseur de Wilkinson : complexe → catalyse **homogène**

Intérêt : chimioselectif



# Propriétés

- **Syn-addition**
- Etapes :
  - **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.