

CONVERSION DE GROUPES FONCTIONNELS

ADDITIONS SUR LES HYDROCARBURES INSATURÉS

En stratégie de synthèse organique, nous avons vu précédemment qu'il y a deux enjeux principaux : créer le squelette carboné désiré, et créer les groupes fonctionnels nécessaires en contrôlant leur géométrie (emplacement sur la chaîne carbonée, stéréochimie éventuelle).

Ce chapitre s'inscrit dans ce 2^{ème} enjeu. Dans ce chapitre, nous allons étudier comment, à partir d'hydrocarbures insaturés (i.e. contenant au moins une double liaison C=C - alcène - ou une triple liaison C≡C - alcyne-), introduire d'autres groupes fonctionnels. En pratique, la plupart des réactions étudiées sont des réactions sur un alcène ; une seule d'entre elles concernera également les alcynes.

I. Structure et réactivité

I.1. Structure

- géométrie

VSEPR : autour des 2 C : AX₃ → géométrie trigonale plane
tous les atomes autour de C=C sont dans un même plan
pas de libre rotation autour de C=C

- énergie de liaison

$$D_{C=C} = 615 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Remarque : pour une liaison simple : $D_{C-C} = 340 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$D_{C=C} < 2 D_{C-C}$: les deux liaisons entre les C ne sont pas équivalentes

- structure électronique

Pour décrire cette structure, on s'intéresse aux OM de valence de l'alcène le plus simple : l'éthène. Ces OM ont été étudiées en TD précédemment.

L'éthène a 12 OM de valence :

- 10 OM dans le système σ (recouvrement contenant les axes des liaisons)
- 2 OM dans le système π (recouvrement latéral de part et d'autre du plan de la molécule)

Les 6 OM les plus basses sont occupées :

- 5 OM σ , décrivant les 4 liaisons C-H et 1 des liaisons C=C
- 1 OM π , décrivant la 2^{ème} liaison C=C

Les OF de l'éthène sont les 2 OM π :



Conséquence :

Les 2 doublets liants C=C ne sont pas équivalents : 1 doublet σ + 1 doublet π

Le doublet le plus réactif (le plus haut en énergie) est le doublet π

Remarque : pour un alcyne, de même, les 3 doublets liants C≡C sont 1 doublet σ et 2 doublets π dégénérés ; un alcyne a alors 2 HO d'un même niveau d'énergie dégénéré :

I.2. Réactivité

Les deux doublets liants C=C d'un alcène constituent 4 électrons principalement localisés entre les 2 C : il y a donc une forte densité électronique entre les 2 C. Un alcène peut alors donner certains de ces électrons : c'est un **nucléophile**.

Un alcène va donc réagir avec un électrophile selon une équation bilan de type :

Un alcène subit des réactions d'**addition électrophile**, notées **A_E**.

Le doublet liant engagé dans la réaction est celui dans la HO, soit le **doublet π** .

Conséquence : lors de la réaction, l'électrophile approche l'alcène dans les directions de l'espace où la probabilité de présence des électrons π est importante, soit **d'un côté ou de l'autre du plan de la double liaison** :

II. Formation d'un alcool par hydratation en milieu acide

II.1. Équation bilan et observations expérimentales

- Équation bilan

cas général :

exemples :

- Conditions expérimentales

T basse

nécessité d'une catalyse acide : on utilise en général l'acide sulfurique H₂SO₄ ou l'APTS

nature du solvant : plus le solvant est polaire, plus la vitesse de réaction est élevée

- Sélectivité

Régiosélectivité

Un alcène n'étant pas toujours symétrique, il y a a priori possibilité de régiosélectivité :

Avec l'exemple 2 on observe :

De même avec les exemples suivants : un des deux produits possibles est formé très majoritairement.

Généralisation :

La réaction d'hydratation en milieu acide est régiosélective.

Stéréosélectivité

Lors de la formation de l'alcool, il y a éventuellement formation d'un carbone asymétrique et donc a priori possibilité de stéréosélectivité.

Avec l'exemple 3 on observe :

De même avec l'exemple 4 : les deux stéréoisomères possibles sont formés en mélange racémique.

Généralisation :

La réaction d'hydratation en milieu acide n'est pas stéréosélective.

II.2. Mécanisme réactionnel

Les conditions expérimentales (influence de la polarité du solvant) indiquent un mécanisme mettant en jeu des I.R. ioniques.

Illustration sur l'exemple 3, pour la formation de l'isomère de constitution majoritaire :

II.3. Interprétation de la sélectivité

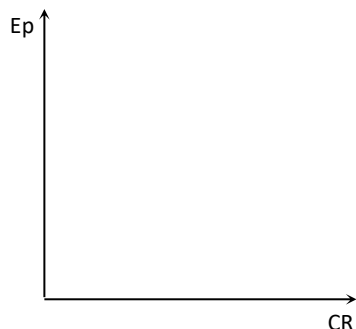
Régiosélectivité

On s'appuie sur l'exemple 3.

La réaction est sous contrôle cinétique. On utilise le **postulat de Hammond** : **au cours d'un acte élémentaire, si deux états successifs ont une énergie proche, alors leur structure est également proche.**

L'étape cinétiquement déterminante est la 1^{ère} : formation du carbocation. Or c'est au cours de cette étape que se joue la régiosélectivité :

Un carbocation est une espèce peu stable, beaucoup moins qu'un alcène ; cela dit, un carbocation 2^{aire} est plus stable qu'un carbocation 1^{aire}. On aura donc les profils énergétiques suivants pour les deux actes élémentaires en compétition :



Application du postulat de Hammond : l'état de transition a une structure proche du carbocation auquel il conduit. Ainsi, on peut comparer les deux états de transition et donc les vitesses de formation des deux carbocations possibles :

Généralisation :

Règle de Markovnikov (généralisée) : lors de l'hydratation acide d'un alcène, le produit majoritaire est celui issu du carbocation le plus stable.

C'est en général le plus substitué.

Ainsi, on forme en général l'alcool le plus substitué ; mais attention, ce n'est pas toujours le cas si le carbocation peut être stabilisé par mésomérie (cf. exemple 4).

Absence de stéréosélectivité

On s'appuie encore sur l'exemple 3.

Le carbone asymétrique est formé lors de la 2^{ème} étape du mécanisme réactionnel :

Or un carbocation (type AX₃) est plan ; ainsi H₂O peut attaquer d'un côté ou de l'autre de ce plan. On obtient alors les deux énantiomères en mélange racémique : la réaction n'est pas stéréosélective.

II.4. Réaction similaire : addition de HX

Par une réaction similaire, on peut additionner sur un alcène toute molécule A-H protique :
C'est le cas en particulier des halogénures d'hydrogène H-X (X = Cl, Br ou I). Exemple :

III. Formation d'un alcool par hydroboration

III.1. Action du borane

III.1.a. Le borane

Formule du borane : BH_3

Configuration électronique du bore ${}_5\text{B} : 1s^2 2s^2 2p^1$: B a 3 électrons de valence.

Formule de Lewis du borane :

présence d'une lacune électronique :
acide de Lewis
électrophile

En pratique, la BV du borane est une OM nℓ, correspondant à une OA 2p du bore :

III.1.b. Équation-bilan

Cette réaction se fait dans le THF.

Addition de BH_3 sur un alcène selon :

Les 3 H de BH_3 étant réactifs, cette réaction se répète sur 2 autres molécules d'alcène. La réaction globale est alors :

Il y a formation d'un **trialkylborane**

III.1.c. Mécanisme réactionnel

On étudie le mécanisme sur la 1^{ère} réaction, entre BH_3 et un alcène.

Interaction des OF des réactifs : interaction de la HO de l'alcène (nucléophile) et de la BV du borane (électrophile).

Pour avoir un recouvrement maximal des OF, les réactifs approchent l'un de l'autre dans des plans parallèles :

Mouvement d'électrons concerté en 1 étape :

Ce mécanisme se répète pour la réaction des deux autres liaisons B-H avec deux autres molécules d'alcène.

III.1.d. Sélectivité

- **Régiosélectivité**

Si l'alcène n'est pas symétrique, il y a encore possibilité a priori de régiosélectivité.

Illustration sur un exemple :

Généralisation :

L'addition de BH_3 sur un alcène est régiosélective. Le produit majoritairement obtenu est celui d'addition :

- **de B sur le C le moins substitué**
- **de H sur le C le plus substitué**

- **Stéréosélectivité**

Là encore, il y a possibilité éventuelle de création de carbones asymétriques et donc a priori de stéréosélectivité.

Illustration sur un exemple :

Généralisation :

L'addition de BH_3 sur un alcène est diastéréosélective. Le produit majoritairement obtenu est celui d'addition syn de B et H.

III.2. Action de l'eau oxygénée en milieu basique

La formation d'un trialkylborane n'est pas, en général, l'objectif final. Après l'addition de BH_3 , la synthèse est la plupart du temps suivie d'une réaction d'oxydation pour former un alcool.

III.2.a. Équation-bilan

Cette réaction est réalisée avec du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (ou eau oxygénée) en présence d'ions hydroxydes HO^- .

Équation bilan :

on représente le trialkylborane par BR_3 :



III.2.b. Sélectivité

Du point de vue du groupe alkyle, la liaison C-B est substituée par une liaison C-O ; si B est porté par un carbone asymétrique, il y a possibilité de stéréosélectivité.

Illustration sur l'exemple précédent :

Généralisation :

La réaction d'oxydation du trialkylborane est stéréosélective. Il y a réétention de configuration relative du C.

III.3. Bilan global de l'hydroboration

On s'intéresse à la transformation globale d'un alcène en alcool. Cette transformation est appelée *hydroboration* (c'est un abus de langage : en toute rigueur, l'hydroboration constitue uniquement la 1^{ère} étape de cette synthèse).

Illustration sur l'exemple précédent :

Généralisation :

La réaction d'hydroboration est régiosélective, dite de type anti-Markovnikov. Le produit majoritaire est l'alcool le moins substitué.

Intérêt en synthèse : on dispose ainsi de 2 méthodes de transformation d'un alcène en alcool ; selon le produit désiré, on utilisera soit l'hydratation en milieu acide (en général, formation de l'alcool le plus substitué), soit l'hydroboration (formation de l'alcool le moins substitué).

La réaction d'hydroboration est diastéréosélective. Le produit obtenu est le couple d'énantiomères formé par addition syn de H et OH.

IV. Dihydrogénation d'un alcène

IV.1. Équation bilan et observations expérimentales

- Équation bilan

Exemples :

Généralisation :

On forme un alcane. C'est une **réduction**.

- Conditions expérimentales

Aspect thermodynamique : $\Delta_r H^\circ < 0$ et $\Delta_v G < 0$. La réaction est favorisée à basse température et haute pression. En pratique, la réaction est faite à température ambiante (25 °C) et $P = 1\text{ bar}$.

Aspect cinétique : il existe un blocage cinétique à T ambiante ; cela est due à la liaison H-H, très difficile à rompre.

Il est donc nécessaire d'utiliser un catalyseur.

Le catalyseur est à base d'un métal de transition.

Il y a deux possibilités de catalyse :

- Catalyseur à l'état métallique : $M_{(s)}$; en pratique : platine Pt, palladium Pd ou nickel Ni.
Le catalyseur est alors dans une phase différente des réactifs (en solution ou à l'état gazeux) : il s'agit d'une **catalyse hétérogène**
Le catalyseur a une action de surface.
- Catalyseur sous forme d'un composé contenant un métal de transition, en solution : $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ (catalyseur de Wilkinson)
Le catalyseur est dans la même phase (solvant) que les réactifs : il s'agit d'une **catalyse homogène**.

Dans la suite, on étudie le cas de la catalyse hétérogène.

- Stéréosélectivité

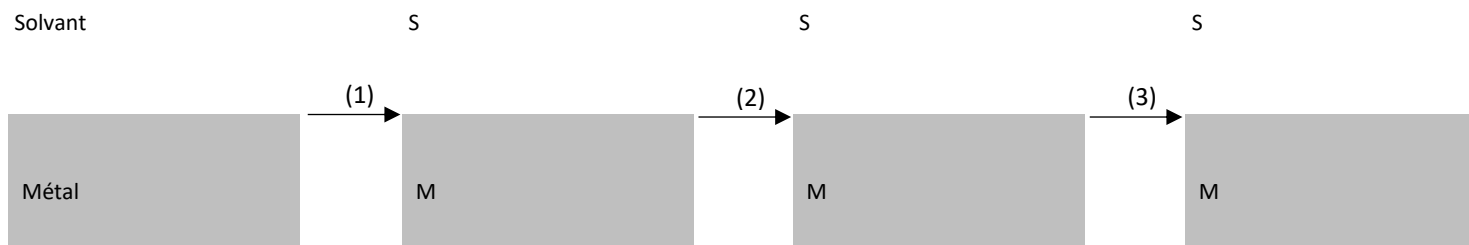
Exemples :

Généralisation :

La réaction de dihydrogénation d'un alcène est diastéréosélective et diastéréospécifique. Il y a addition syn de H_2 sur l'alcène.

IV.2. Mécanisme réactionnel

Le catalyseur métallique a une action de surface : la réaction a lieu à l'interface métal/solvant.
Dans ce type de mécanisme, on n'indique pas les mouvements des électrons.



Étape (1) : adsorption des réactifs

les réactifs se déplacent vers la surface du catalyseur et sont adsorbés sur cette surface.

Il se produit 2 types d'adsorption :

- d'abord *physisorption* : création de liaisons de Van der Waals entre réactifs et métal
 - puis *chimisorption* : rupture des liaisons covalentes H-H et C-C pour former des liaisons M-H et M-C
- La molécule de H_2 étant plus petite que l'alcène, les H sont plus proches de la surface du catalyseur.

Étape (2) : réaction à la surface du catalyseur

Rupture des liaisons M-H et M-C et création des liaisons C-H.

Les H étant plus proches de la surface du catalyseur que les C, ils se « glissent » entre les C et le métal.

À la fin de cette étape, l'alcane est adsorbé à la surface du catalyseur ; il s'agit de physisorption.

Étape (3) : désorption du produit

Les liaisons de Van der Waals entre le produit (alcane) et le métal sont rompues et le produit se déplace dans la solution pour s'éloigner du catalyseur.

IV.3. Interprétation de la sélectivité

- Séréosélectivité

La stéréosélectivité est due à l'étape (2) : les liaisons C-H sont formées du côté de l'alcène qui est « face » à la surface du catalyseur : l'addition est *syn*.

- Possibilité de régiosélectivité

La régiosélectivité peut être observée s'il y a plusieurs doubles liaisons C=C dans le substrat.

La réaction est sensible à l'encombrement stérique : moins l'alcène est substitué, plus facile est l'adsorption sur le catalyseur. Il y a donc préférentiellement **réaction de l'alcène le moins substitué**.

Exemple :

IV.4. Cas des alcynes

La réaction de dihydrogénation peut également avoir lieu sur un alcyne :

La réaction étant sensible à l'encombrement stérique, la réaction 1) est plus facile, et donc plus rapide que la réaction 2).

En théorie : en n'utilisant qu'1 équivalent de H_2 , il devrait être possible de s'arrêter après la réaction 1) et d'obtenir un alcène.

En pratique : avec la plupart des catalyseurs, la sélectivité entre les réactions 1) et 2) n'est pas assez grande et on obtient un mélange de produits de simple et double dihydrogénation.

On utilise alors 2 équivalents de H_2 pour obtenir un alcane. Bilan global :

Il existe un catalyseur qui permet de ne faire que la réaction 1) et d'obtenir un alcène : le **catalyseur de Lindlar**. C'est un catalyseur à base de palladium « empoisonné ».

Bilan :

IV.5. Exemples de dihydrogénation

V. Oxydation ménagée d'un alcène

On parle d'oxydation ménagée car il y a conservation de la chaîne carbonée.

V.1. Époxydation d'un alcène

Le réactif utilisé est un **acide peroxocarboxylique** ou **peracide** de formule générale RCO_3H :

- Équation bilan :

Exemples de peracides couramment utilisés :

Exemples de réaction :

Remarque : on utilise parfois, en plus du peracide, une base faible comme NaHCO_3 ou Na_2CO_3 pour neutraliser l'acide carboxylique formé, car certains époxydes sont peu stables en milieu acide.

- Séréosélectivité

Il y a addition syn de O sur l'alcène : **la réaction est diastéréosélective et diastéréospécifique.**

- Possibilité de régiosélectivité

Comme pour la dihydrogénation, il y a possibilité de régiosélectivité s'il y a plusieurs double liaisons C=C dans le substrat.

Dans cette réaction, l'alcène joue encore le rôle du nucléophile. Or plus un alcène est substitué par des groupes alkyles R, plus il est riche en électrons (effet + I des groupes alkyles) et donc plus il est réactif.

On obtient donc majoritairement le produit d'époxydation de l'alcène le plus substitué.

Exemple :

V.2. Réactions de l'époxyde

L'époxyde formé peut être le produit recherché, ou un intermédiaire de synthèse. Dans ce dernier cas, il peut subir différentes réactions.

V.2.a. Hydrolyse de l'époxyde

- **Équation bilan et observations expérimentales**

Exemples :

Cas général :

Formation d'un **diol vicinal**.

Nécessité d'un **catalyseur** ; la réaction peut avoir lieu en catalyse **acide ou basique**.

Stéréosélectivité :

- **Mécanisme réactionnel**

Le mécanisme est étudié uniquement en milieu basique.

Interprétation de la stéréosélectivité :

Régiosélectivité éventuelle :

- **Bilan global à partir de l'alcène**

Il y a **dihydroxylation anti** de l'alcène.

V.2.b. Action d'un organomagnésien RMgX

- **Équation bilan**

Régiosélectivité :

Séréosélectivité :

- **Mécanisme réactionnel**