

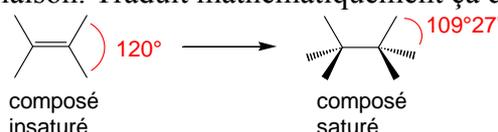
Alcènes

Généralités

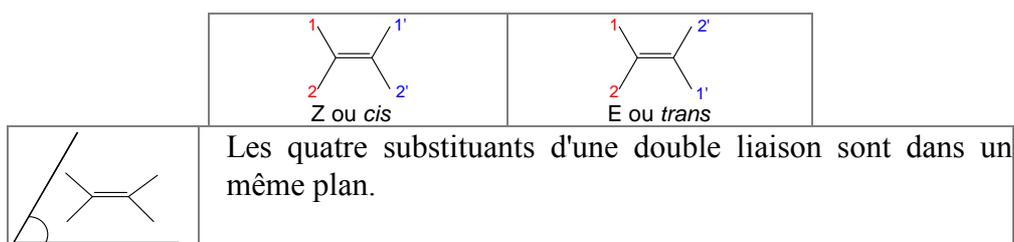
Pour parler des alcènes, et plus généralement de la double liaison carbone-carbone, il existe plusieurs termes et tous veulent dire la même chose. On parle donc d'alcène, d'insaturation, de double liaison ou encore d'oléfine. Une double liaison est composée d'une liaison σ (sigma) et d'une liaison π (pi). La liaison π étant d'énergie plus faible que la σ , elle sera plus réactive ce qui explique que l'on peut faire des réactions d'addition sur une insaturation. Dans ce cas, la double liaison ($\sigma + \pi$) est transformée en une liaison simple σ . **La double liaison agit comme un réservoir d'électrons.**

Energie des liaisons : $E_{\sigma} = 108$ kcal/mol. $E_{\pi} = 65$ kcal/mol. L'étude de ces énergies de liaisons nous montre bien que la liaison π est plus facile à rompre que la liaison σ ce qui explique que cette liaison π sera donc plus réactive et donc plus facile à rompre.

- Angles et distances : Dans un système éthylénique (double liaison), les angles de liaisons sont de 120° , en revanche pour un système saturé les angles sont d'environ 109° . C'est normal car dans l'espace qui entoure le carbone, plus il y a de substituants et plus ils sont proches les uns des autres. Notons aussi que deux atomes de carbones liés par une double liaison sont plus proches l'un de l'autre que ceux liés par une simple liaison. Traduit mathématiquement ça donne $d_{C=C} < d_{C-C}$.



Pour déterminer la stéréochimie de la double liaison, on classe chacun des 2 substituants d'un même carbone selon les règles de priorité de Cahn-Ingold-Prelog. Si les deux substituants notés en numéro 1 sont du même côté, alors on dit que la double liaison est de stéréochimie *Z* (de l'allemand *Zusammen* qui signifie *ensemble*). Si les deux substituants notés en 1 ne sont pas du même côté alors la liaison est de stéréochimie *E* (de l'allemand *Entgegen* qui signifie *à l'opposé*).

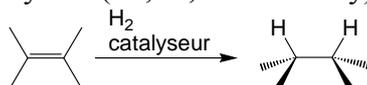


Hydrogénation

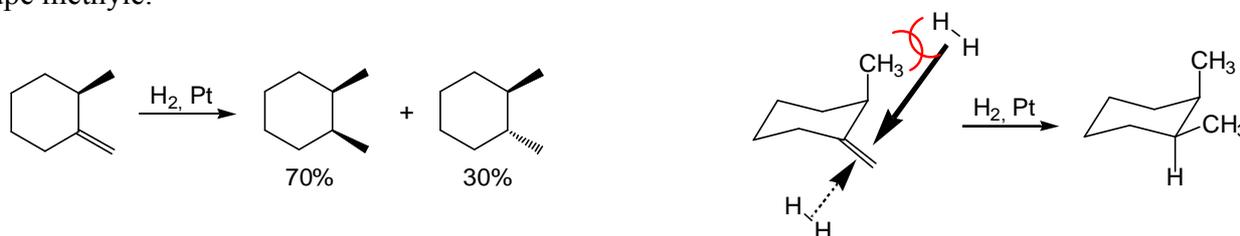
- Définitions : Il m'apparaît nécessaire ici de faire la différence entre hydrogénation et hydrogénolyse.
 - **Hydrogénation** : C'est l'addition d'hydrogène sur une insaturation, se peut être une oléfine, un alcyne, un carbonyle, un nitrile.
 - **Hydrogénolyse** : C'est la rupture d'une liaison par action d'hydrogène en présence d'un catalyseur. Le meilleur exemple est encore la déprotection du groupe benzyle (voir le chapitre sur les protections). En effet, la liaison O-Bn est alors hydrogénolysée par action d'hydrogène en présence de palladium.

Sur les alcènes, on fait une *syn*-hydrogénation, c'est-à-dire que les deux hydrogènes s'additionnent du même côté de la double liaison. Pour connaître la face d'approche de l'hydrogène, il suffit de regarder le côté le moins encombré.

L'hydrogénation se fait avec un catalyseur (Pd, Pt, Ni de Raney)

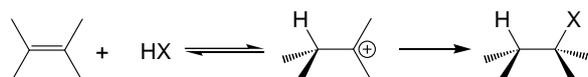


Exemple de *cis*-hydrogénation : Ici on étudie l'intermédiaire, on constate ainsi que l'hydrogène se fixe préférentiellement sur la face opposé au groupe méthyle de façon à éviter toute gêne stérique avec le groupe méthyle.



Additions électrophiles

- Hydrohalogénéation : Cette réaction consiste à faire l'addition d'un acide HX sur la double liaison d'un alcène. Cette réaction est régiosélective en fonction de la stabilité du carbocation formé. Il est à noter la formation d'un carbocation, espèce réactive, qui se réarrange de façon à devenir le plus stable possible. Un carbocation tertiaire est plus stable qu'un secondaire, lui même plus stable qu'un primaire. Bien sûr un carbocation peut être stabilisé par conjugaison avec la double liaison dû à un groupement, éthylénique ou carbonyle, voisin.

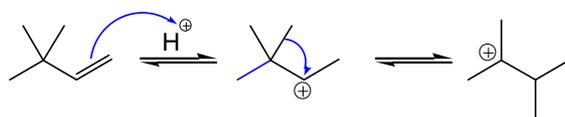


La première étape est réversible, une fois le carbocation formé, on peut facilement par une réaction d'élimination, revenir au composé oléfinique. En revanche, la seconde étape est totale, une fois le produit formé il n'est pas possible de revenir spontanément au carbocation.

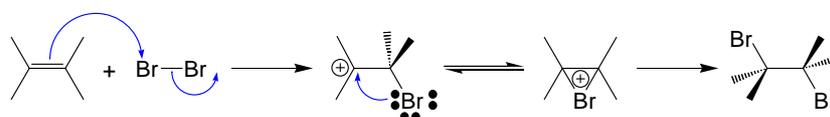


Un carbocation est une espèce plane, les trois substituants présents sur le carbone sont dans le même plan.

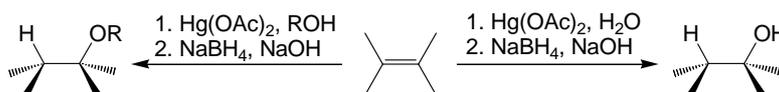
Mécanisme d'une réaction où le carbocation se réarrange : (Par migration d'un groupement CH₃, le carbocation secondaire formé en premier lieu, va aboutir à un carbocation tertiaire qui est plus stable), puis le carbocation réagira avec l'anion présent dans le milieu. C'est ce que l'on appelle la transposition de Meer Wein.



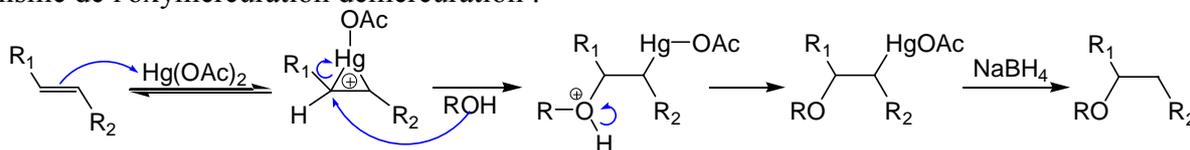
- Halogénéation : Lors de l'halogénéation, il y a formation d'un pont halogénium avec ouverture en anti, et donc formation du composé dihalogéné en anti.



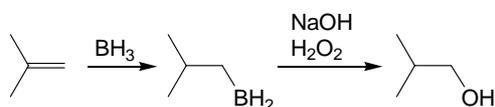
- Oxymercuration : Cette réaction est très intéressante car au vu de son mécanisme on constate qu'il se forme un pont avec le mercure, or ce pont empêche le carbocation de se réarranger.



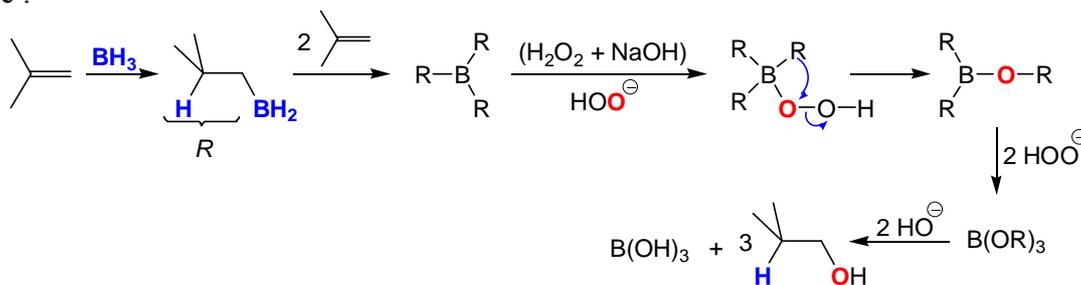
Mécanisme de l'oxymercuration démercuration :



- Hydroboration : Cette réaction est stéréospécifique et régiosélective des alcools. On forme l'alcool le moins substitué, car le bore se met du côté le moins encombré (voir la chimie des composés du Bore).



Mécanisme :



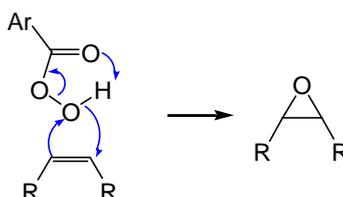
Oxydations

- Oxacyclopropane : Pour faire cette réaction on utilise un peracide (3 oxygènes), le plus couramment utilisé est le mCPBA c'est-à-dire le **m**éta **C**hloro**P**er**B**enzoïc **A**cid (en anglais). On peut ensuite procéder à l'ouverture d'un tel cycle (voir Dihydroxylation).



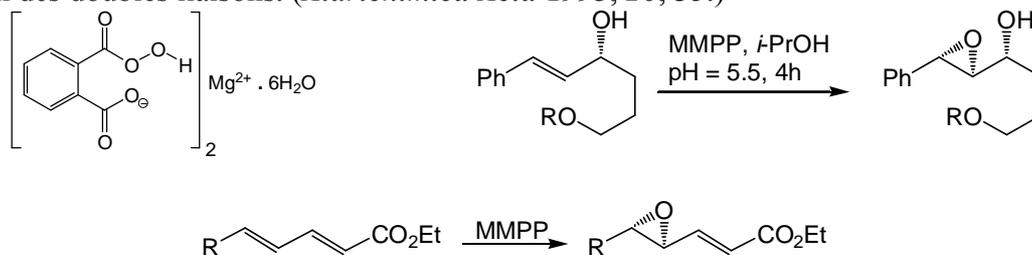
Si il y a plusieurs oléfines (doubles liaisons) dans une molécule, et que l'on met seulement 1 équivalent de mCPBA, alors c'est l'oléfine la plus riches en électrons qui sera époxydée.

Mécanisme :



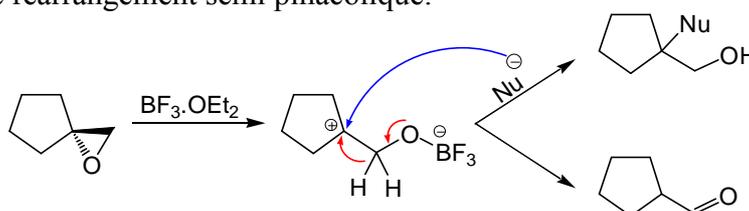
Depuis maintenant quelques années, le MMP (magnésium mono peroxyphthalate) est utilisé comme agent

d'époxydation des doubles liaisons. (*Aldrichimica Acta* **1993**, 26, 35.)

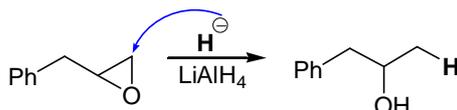


Dans ce dernier exemple, le MMPP montre toute sa "puissance" puisque que la même époxydation réalisée en présence de mCPBA ne donne pas l'époxyester désiré.

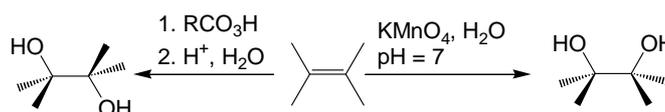
Un époxyde peut être ouvert en milieu acide (un acide au sens de Lewis, comme $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ par exemple). Si on place un nucléophile dans le milieu réactionnel, alors celui-ci réagit sur le carbocation formé, sinon le carbocation subit une réarrangement semi pinacolique.



- Ouverture des époxydes par attaque d'hydrure : L'hydrure arrive sur le carbone le moins substitué.

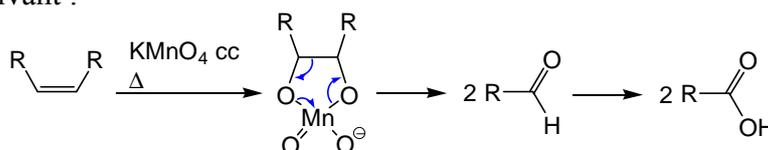


- Dihydroxylation : Elle permet de mettre un groupement OH sur chaque carbone de la double liaison. Dans un cas on obtiendra le composé *syn*, dans l'autre le composé *anti*. Il est à noter que pour obtenir le composé *syn* on peut aussi utiliser une quantité catalytique de tétraoxyde d'osmium que l'on régénère par addition d'eau oxygénée. L'inconvénient de cette dernière méthode est que le composé à base d'osmium coûte cher et qu'il est très toxique.



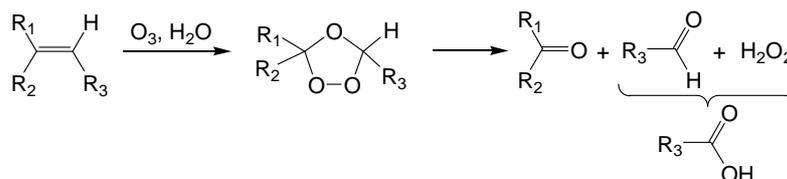
Pour faire la réaction de dihydroxylation on peut aussi utilisé le tétraoxyde d'osmium en quantité catalytique, celui étant alors régénéré par addition d'un cooxydant dans le milieu réactionnel (OsO_4 cat., H_2O_2).

Lorsque l'on utilise KMnO_4 comme oxydant, il est nécessaire de faire attention aux conditions opératoires. L'utilisation de KMnO_4 concentré a chaud conduit à la coupure de la liaison carbone-carbone, selon le mécanisme suivant :

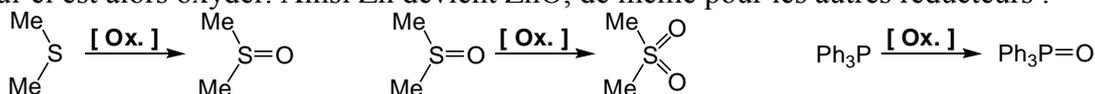


- Ozonolyse : Cette technique permet de faire une coupure oxydante de la double liaison en cétone ou aldéhyde, mais l'aldéhyde étant en milieu oxydant (car il y a formation d'eau oxygénée) il se transforme en acide carboxylique. Pour éviter cette réaction, on rajoute dans le milieu un réducteur tel du Zinc en poudre ou du diméthyle sulfure. A noter que lors que la première étape, il se forme un

composé que l'on nomme *ozonide*, il faudra alors ouvrir cet ozonide pour avoir les dérivés carbonylés.



Afin d'éviter la formation de l'acide carboxylique à partir de l'aldéhyde, on utilise un réducteur dans le milieu celui-ci est alors oxydé. Ainsi Zn devient ZnO, de même pour les autres réducteurs :

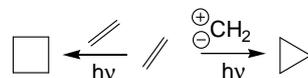


Addition radicalaire

- Effet Karash : L'effet Karash permet de faire une hydrohalogénéation de façon anti-Markovnikov. Car ici la réaction n'est pas ionique, il ne se forme donc pas de carbocation. La réaction est radicalaire, et se fait en présence de peroxyde, pour initier la formation du radical Br (Pour de plus amples détails sur ce type de réactions voir le chapitre sur les réactions radicalaires, pour une explication plus précise de cette réaction voir la même réaction sur les alcynes).

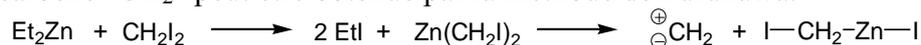


Cycloaddition

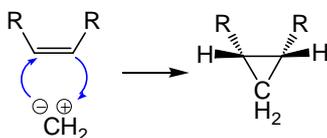


D'autres types de cycloadditions existent, la plus connue d'entre elles est la réaction de Diels - Alder.

La formation du carbène "CH₂" peut être obtenue par la méthode de Furukawa.

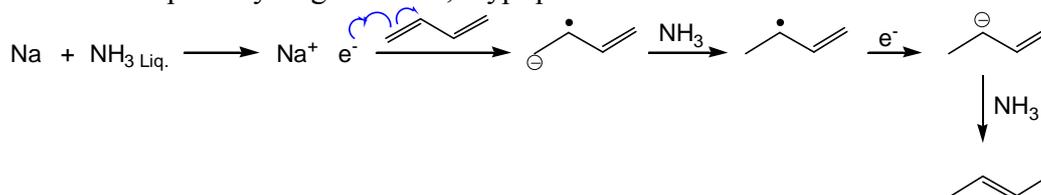


Mécanisme de la formation du cyclopropane :



Diènes

- Réduction chimique : Hydrogénation 1,4 typique du butadiène

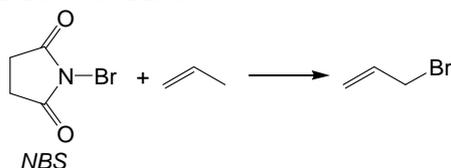


- Réduction par le nickel de Raney Lors de cette réduction du butadiène, on observe un mélange de produits de réduction 1,4 et 1,2.

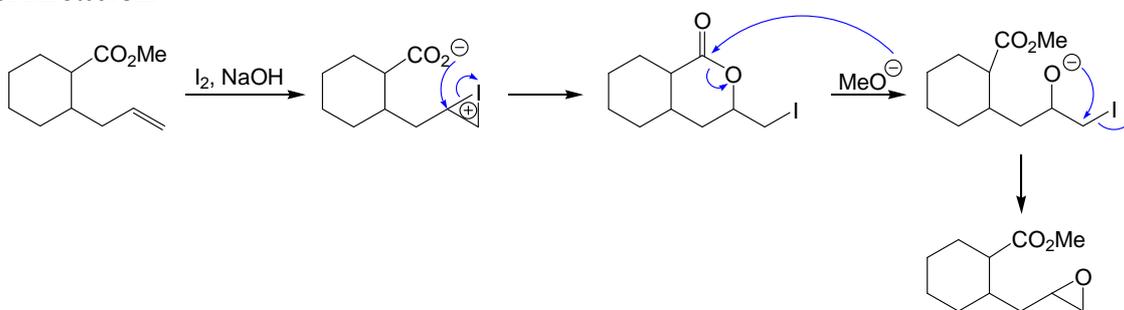


Substitution

On parle ici de substitution en α de la double liaison. Pour cela on utilise le NBS (*N*-BromoSuccinimide). On note aussi l'existence de composé tels que le NCS, ou le NIS, qui permettent d'introduire, respectivement, du Chlore et de l'Iode.



Iodoétérification

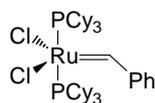


Métathèse des oléfines

La métathèse est une réaction que l'on peut séparer en deux grandes parties :

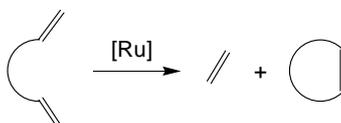
- RCM pour "*Ring Closing Metathesis*" ce qui signifie que la réaction de métathèse permet de "fermer" une chaîne carbonée. Dans ce cas, le composé de départ comporte deux insaturations. Attention, si les insaturations sont trop encombrées, la réaction de métathèse ne peut avoir lieu.
- ROM pour "*Ring Opening Metathesis*" ce qui signifie l'inverse c'est-à-dire qu'ici on ouvre une double liaison.

La réaction de métathèse se fait à partir d'un catalyseur spécifique (Ru, Mo, W, ...). Le plus répandu de ces catalyseurs, est le catalyseur de Grubbs dont la formule est représenté ci dessous : (La notation 'Cy' représente un groupe cyclohexyle)

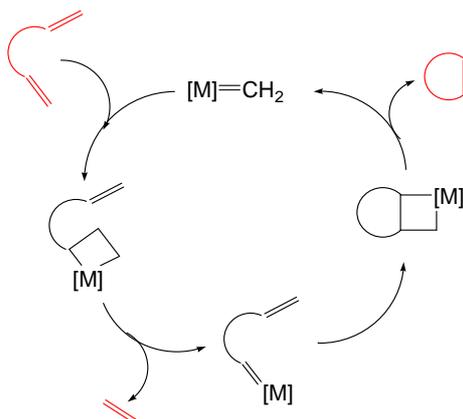


Exemple de réaction de métathèse (RCM) :

Assez souvent la réaction se fait au reflux du dichlorométhane, lors de la réaction il y a dégagement d'éthylène. Certains auteurs, utilise le benzène comme solvant.

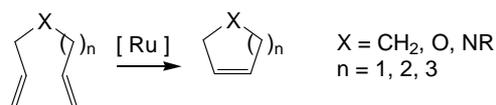


Mécanisme de la réaction :



Cette réaction permet donc de former des cycles comportant une insaturation. On peut alors former des cycles à 5, 6, 7, ... ainsi que des "grandes" cycles. Ceci dit, on note néanmoins quelques exceptions quand à la formation de ces cycles, mais nous ne rentrerons pas ici dans de tels détails.

Il est aussi possible de former des hétérocycles insaturés par cette méthode (La encore, il existe quelques exceptions): R. H. Grubbs et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 3800.



Exemple de réaction de métathèse (ROM) : M. F. Blechert et al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, 35, 441.

