

4. Chimie des systèmes de carbones insaturés: Réactions d'addition

4. 1.1 Chimie des alcènes *Importance et Structure*

Bibliographie:

- Vollhardt 6th ed., Ch. 11.1-11.3

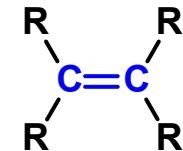
Généralités

EPFL

Groupe fonctionnel caractéristique : double liaison carbone-carbone

Formule générale : C_nH_{2n}

Composés insaturés : peuvent subir des réactions d'addition



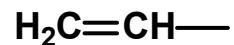
Nomenclature

- 1) Considérer la chaîne la plus longue contenant les 2 carbones de la double liaison
- 2) Indiquer la position de la double liaison par un numéro en partant de l'extrême la plus proche de la double liaison
- 3) Nommer l'hydrocarbure fondamental et indiquer l'insaturation par le suffixe **–ène**
- 4) Ajouter les substituants et leur position en tant que préfixes (quand l'alcène est le groupe principal caractéristique).
- 5) Règle Z / E : cf. chapitre 2

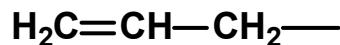
Nomenclature des substituants contenant une double liaison

Les substituants contenant une double liaison sont nommés **alcényl**, avec indication de la position de l'insaturation par un indice.

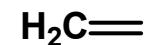
Quelques noms triviaux :



ethényl = **vinyl**



2-propényl = **allyl**



méthylène

Changements des règles IUPAC

EPFL

Anciennes Règles

On choisit la chaîne avec le plus d'insaturations. Pour déterminer le nombre d'insaturations, les doubles et les triples liaisons ont la même valeur. Si 2 chaînes ont le même nombre d'insaturations, c'est celle qui a le plus de double liaisons qui est prioritaire. Les insaturations sont toujours indiquées comme suffixe.

Si une décision ne peut pas être prise basée sur les insaturations, la chaîne principale est celle qui contient le plus d'atomes. Si 2 chaînes ont la même longueur, celle qui a le plus de substituants sans priorité (carbone et halogènes) est prioritaire. Si le nombre de substituants est identique, c'est la chaîne ou les substituants qui viennent d'abord qui est prioritaire.

Si tout est identique, une chaîne cyclique est prioritaire sur une non cyclique.

Nouvelles Règles

La chaîne principale est celle qui est cyclique, ensuite celle qui contient le plus d'atomes. Si une décision ne peut toujours pas être prise, on choisit la chaîne avec le plus d'insaturations. Pour déterminer le nombre d'insaturations, les doubles et les triples liaisons ont la même valeur. Si 2 chaînes ont le même nombre d'insaturations, c'est celle qui a le plus de double liaisons qui est prioritaire. Les insaturations sont toujours indiquées comme suffixe.

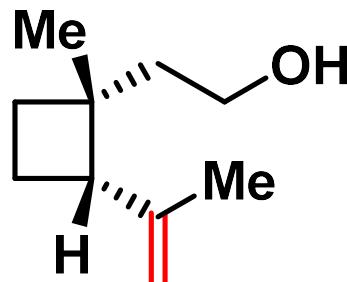
Si une décision ne peut toujours pas être prise, la chaîne qui a le plus de substituants sans priorité (carbone et halogènes) est prioritaire. Si le nombre de substituants est identique, c'est la chaîne ou les substituants viennent d'abord qui est prioritaire.

Les alcènes dans la nature

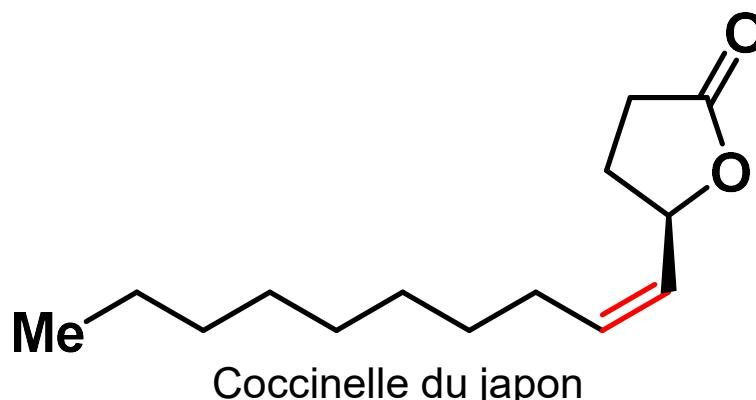
EPFL

De nombreux composés naturels contiennent des oléfines (terpènes, stéroïdes, prostaglandines).

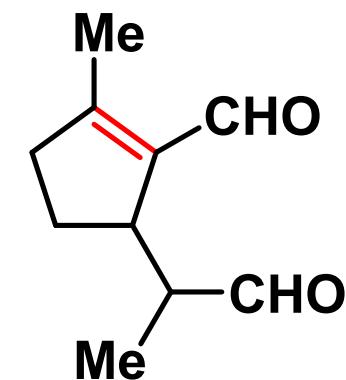
Les phéromones d'insectes : substances chimiques utilisées par l'organisme vivant pour des processus de communication variés. L'activité spécifique des phéromones dépend de la configuration *Z* ou *E* des doubles liaisons, de la configuration absolue des stéréocentres et de la composition des mélanges d'isomères.



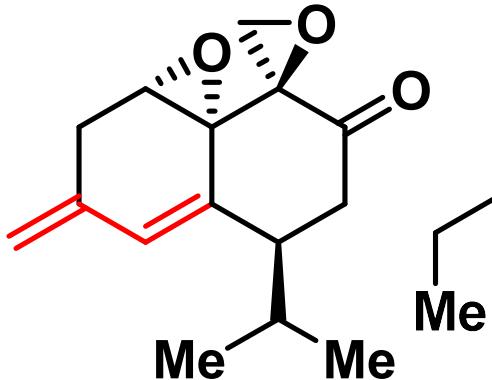
Anthonome mâle
du cotonnier



Coccinelle du japon



Phéromone de défense
(larves de coccinelle)

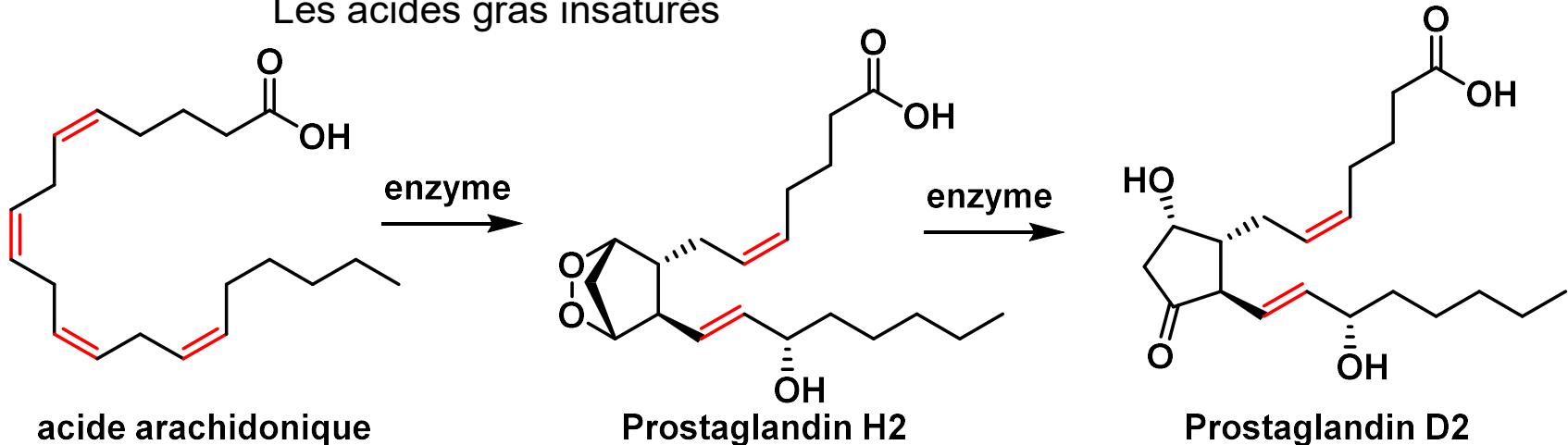


Blatte américaine

Chenille des plantes grimpantes

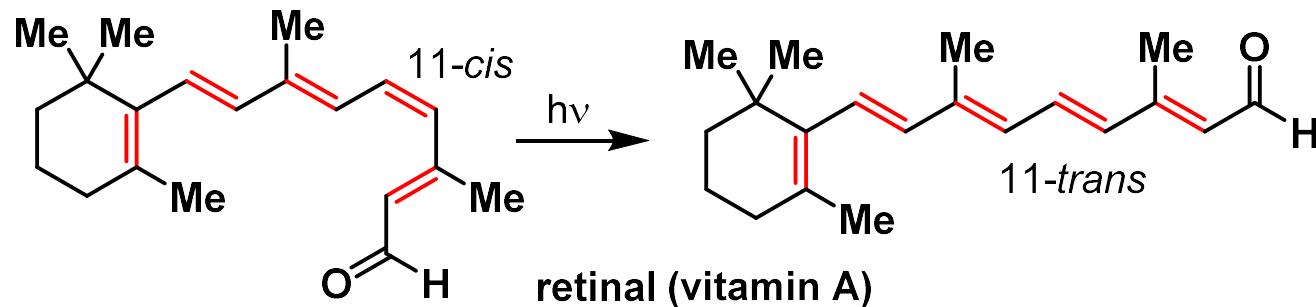


Les acides gras insaturés

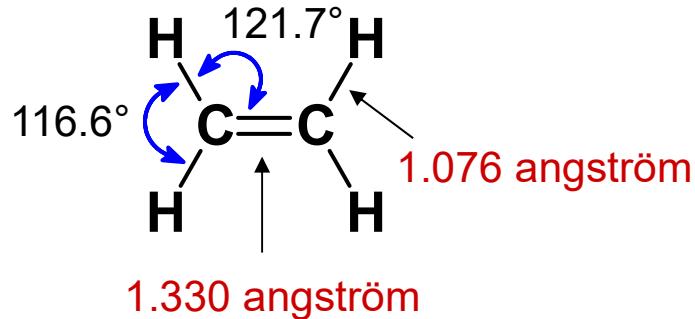


Les acides gras insaturés sont souvent des précurseurs de signaux moléculaires (hormones). Par exemple, l'acide arachidonique (oméga 6) est converti par une enzyme en prostaglandine H₂, qui régule la dilatation des vaisseaux sanguins et l'aggrégation des plaquettes. L'aspirine a été proposée d'inhiber cette enzyme. La prostaglandine D₂ elle contribue au processus d'inflammation.

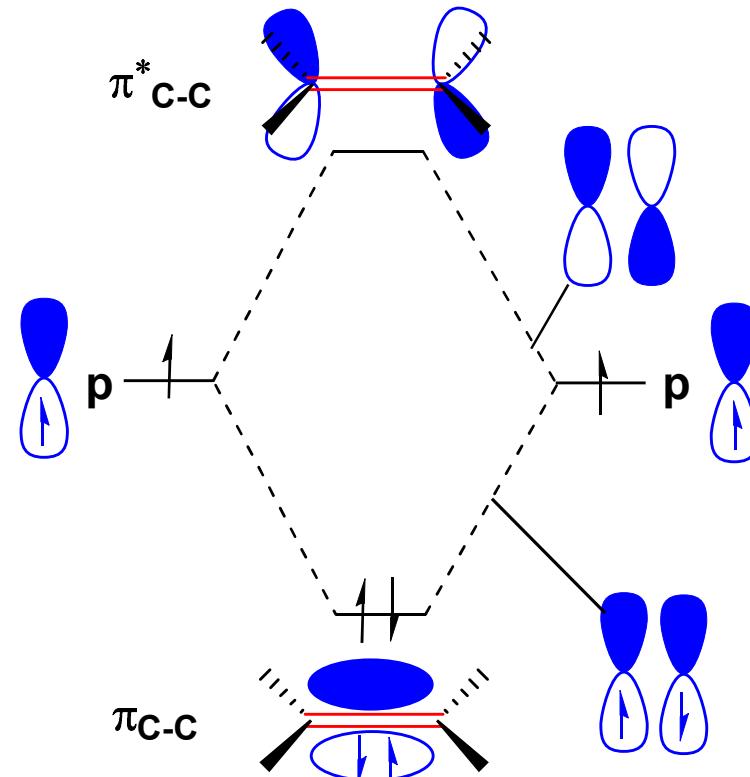
Le rétinal (vitamine A) est utilisé pour détecter les photons par le corps, et est donc à la base de notre vision!



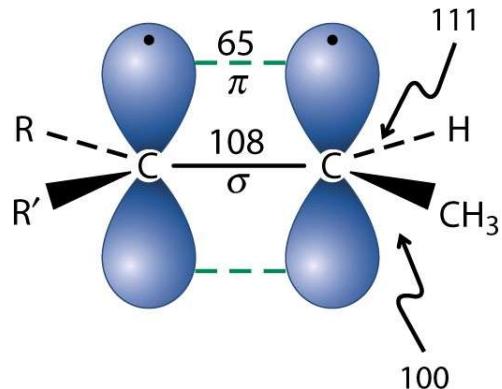
Le cas de l'éthène



molécule planaire avec
2 C trigonaux d'hybridation sp²



Force de la double liaison C=C



- La force de la contribution π est mesurée par l'énergie d'activation requise pour l'isomérisation thermique du 1,2-dideutérioethène : **65 kcal/mol**
- Energie requise pour dissocier 2 fragments CH₂ = 173 kcal/mol, donc contribution σ = **108 kcal/mol**
- Les liaisons σ sont plus fortes que dans les alcanes : recouvrement avec des orbitales sp² compactes

Le split d'énergie est plus important pour les liaisons sigma que les liaisons pi! Cela nous donne l'ordre d'énergie: σ_{C-C} , π_{C-C} , π^*_{C-C} , σ^*_{C-C} .

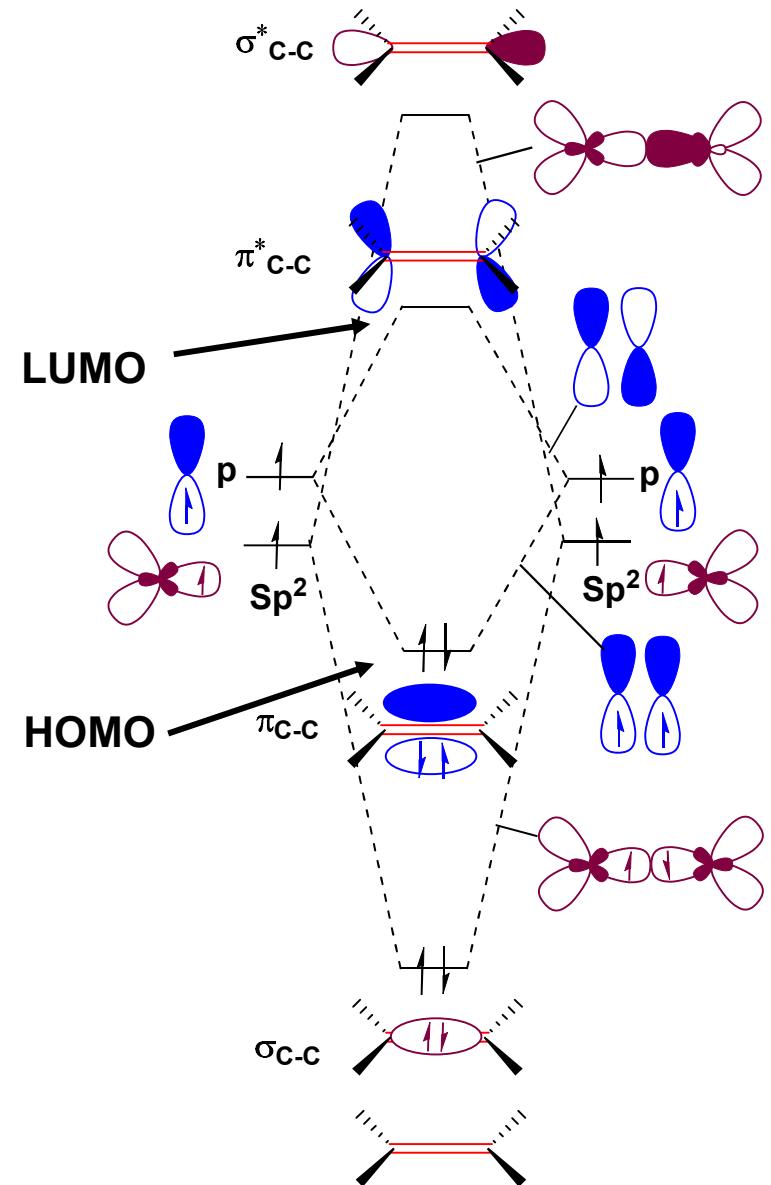
Définitions importantes:

HOMO (Higher Occupied Molecular Orbital):

L'orbitale la plus haute en énergie qui contient des électrons. Cette position réagira comme nucléophile.

LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital):

L'orbitale vide la plus basse en énergie. Cette position réagira comme électrophile.



Propriétés physiques des alcènes

EPFL

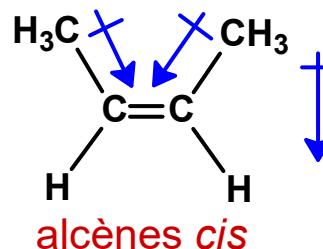
Point d'ébullition : semblable à celui des alcanes correspondants

Point de fusion :

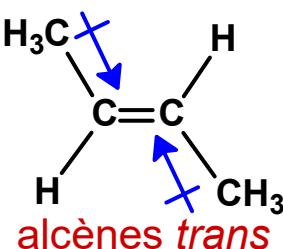
- les points de fusion des alcènes sont inférieurs à ceux des alcanes correspondants
- les double liaisons *cis* (Z) imposent une courbure en U dans la molécule, qui perturbe l'ordonnement et entraîne des PF plus faibles que pour les alcènes *trans* (E).

Polarisation

Les carbones sp^2 sont relativement électroattracteurs (orbitales plus proches du noyau : création de dipôles le long des liaisons substituant – C de l'alcène

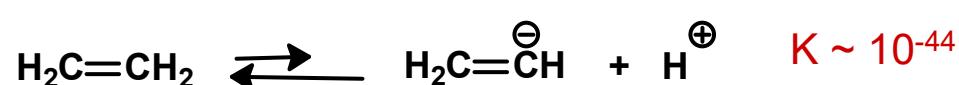
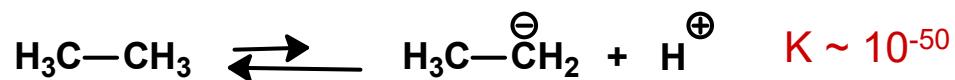


dipôle résultant



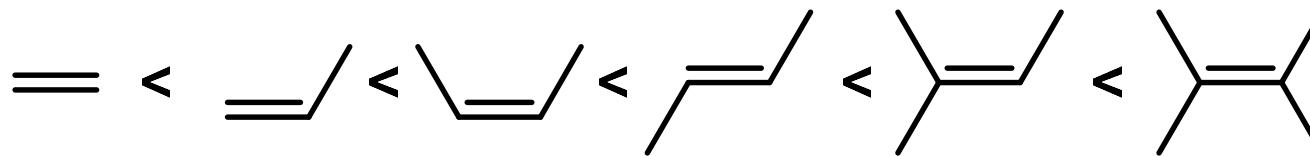
pas de dipôle résultant

Acidité des protons éthyléniques



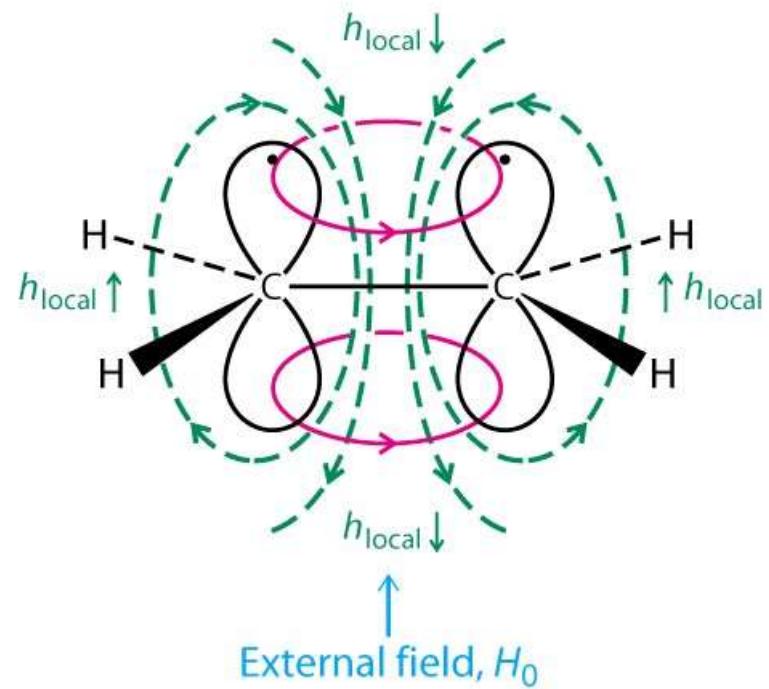
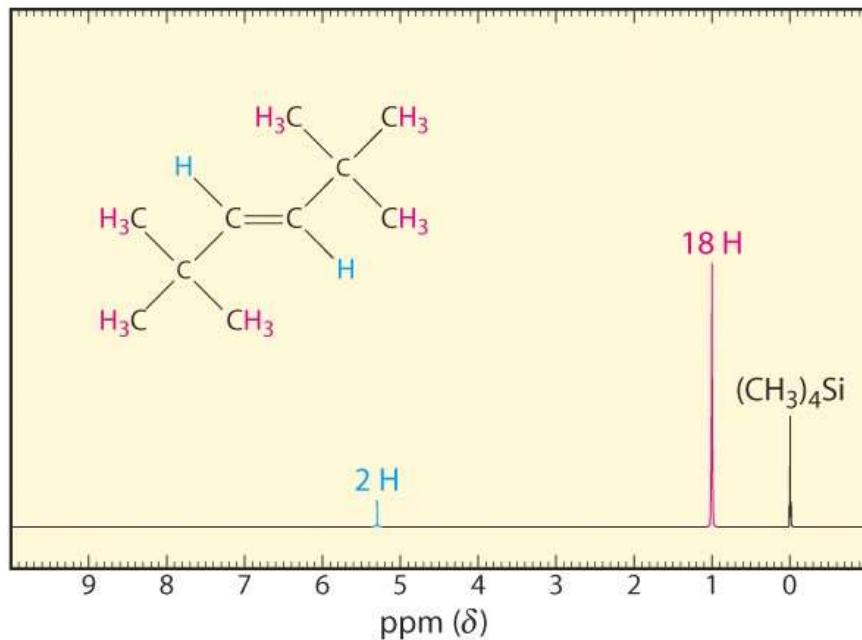
Résulte du caractère électroattracteur des carbones d'hybridation sp^2

Stabilité



Résonance magnétique nucléaire

Lorsque l'on applique un champ magnétique perpendiculaire à l'axe de la double liaison, les électrons π entrent dans un mouvement circulaire qui renforce le champ dans la région des H oléfiniques  déblindage des signaux, entre 5 et 7 ppm

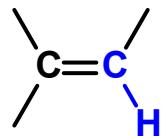


La RMN du carbone 13 montre également un déblindage fort des signaux : entre 120 et 150 ppm.

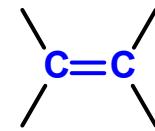
Spectroscopie infra-rouge

Modes de vibration : élongation et déformation angulaire

Vibrations d'élongation

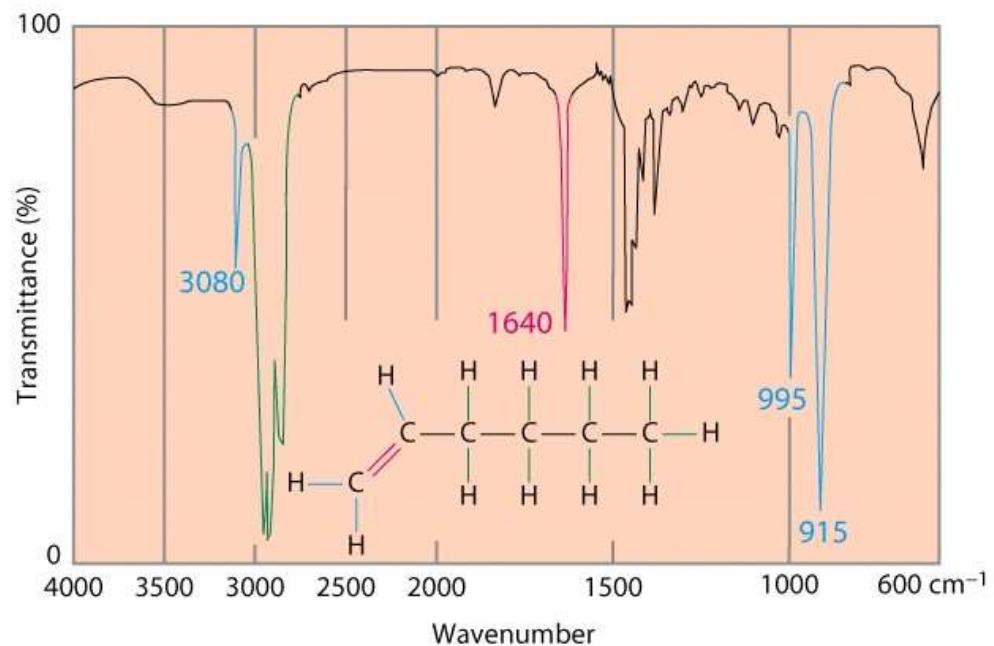


3050 – 3150 cm^{-1}



1620-1680 cm^{-1}

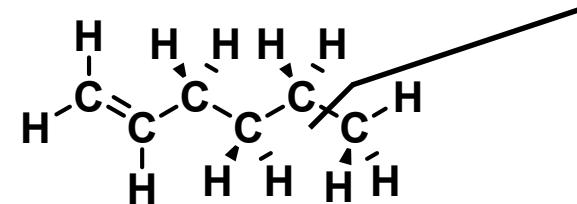
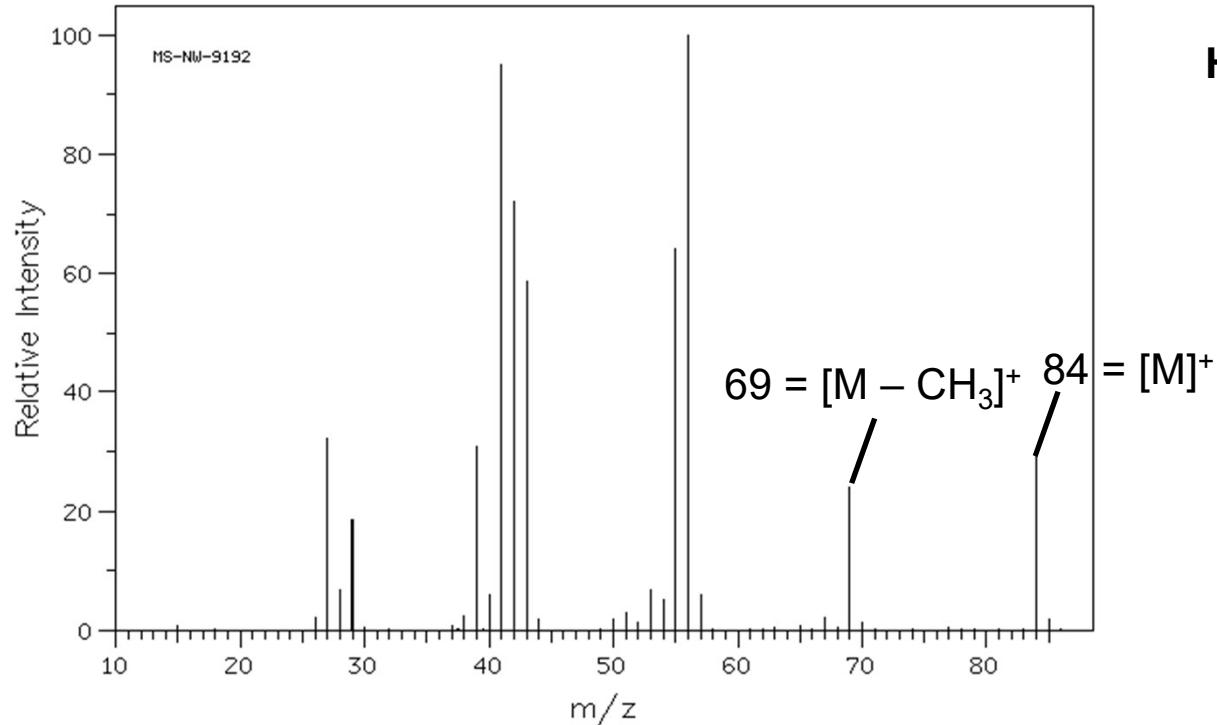
Les vibrations de déformation angulaire sont le plus souvent de plus faible intensité et peuvent se chevaucher avec d'autres absorptions.



Propriétés spectrales des alcènes

EPFL

MS



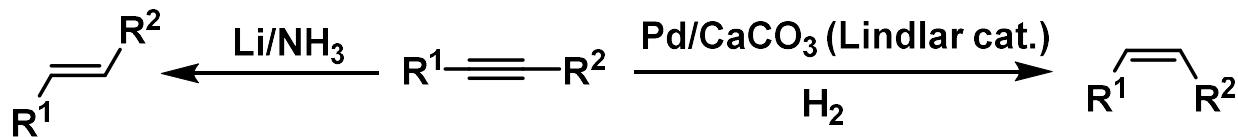
4.1.2 Chimie des alcènes *Synthèse/Origine*

Origine/synthèse des alcènes

EPFL

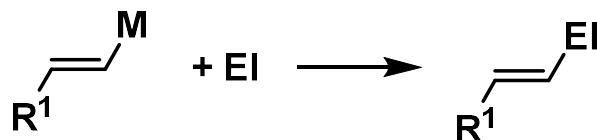
1) Directement du pétrole ou par cracking (voir Ch. 3)

2) A partir d'alcynes (voir Ch. 4.2)

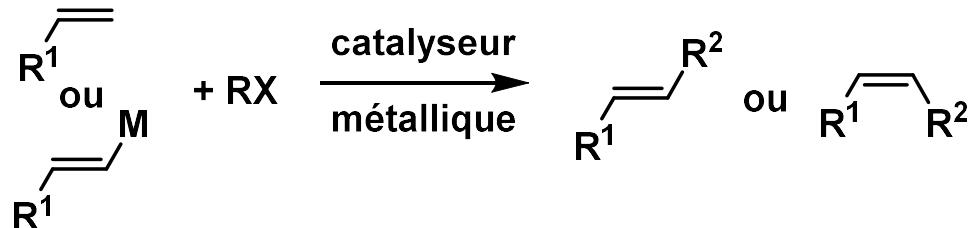


3) A partir d'autres oléfines (réactions vues en deuxième année)

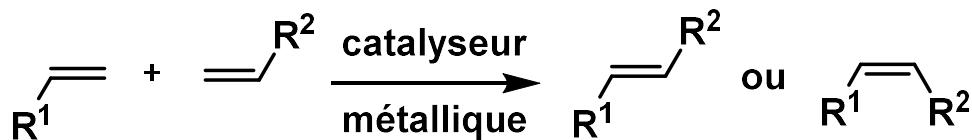
Réaction de nucléophiles organométalliques
(prix Nobel Grignard en 1912)



Couplage catalytique
(prix Nobel Heck, Suzuki, Negishi en 2010)

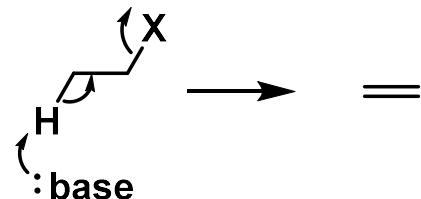


Métathèse
(prix Nobel Chauvin, Grubbs, Schrock en 2005)



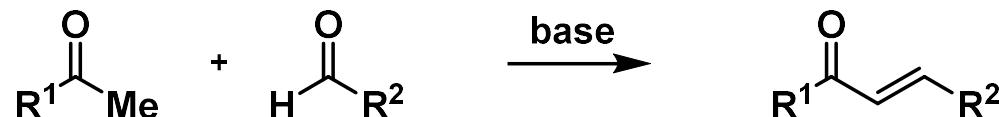
$\text{M} = \text{Li, Mg, Zn, Sn, Si, B}$
 $\text{X} = \text{Cl, Br, I, OR}$

4) Par élimination (voir Ch. 5)

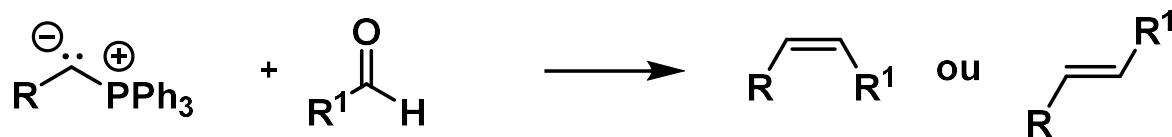


5) A partir des groupes carbonyles (cours de deuxième année)

Condensation aldolique



Réaction de Wittig (prix Nobel en 1979)



4.1.3 Chimie des alcènes

Addition sur les alcènes

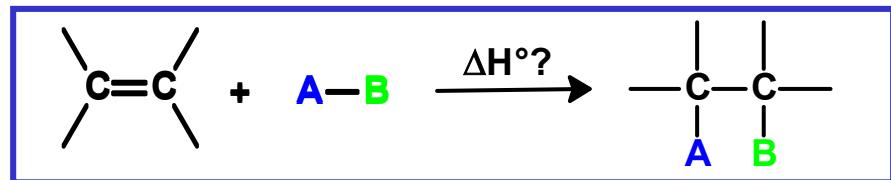
Bibliography:

- Vollhardt 6th ed., Ch. 12
- Clayden 2009: Ch. 20

Addition sur les doubles liaisons

EPFL

La réactivité des oléfines est largement dirigée par la relative faiblesse de la liaison π qui permet des additions électrophiles.



Faisabilité thermodynamique :

- force de la liaison π
- énergie de dissociation de A-B
- force des nouvelles liaisons C-A et C-B

$$\Delta H^\circ = (DH^\circ\pi + DH^\circ A-B) - (DH^\circ C-A + DH^\circ C-B)$$

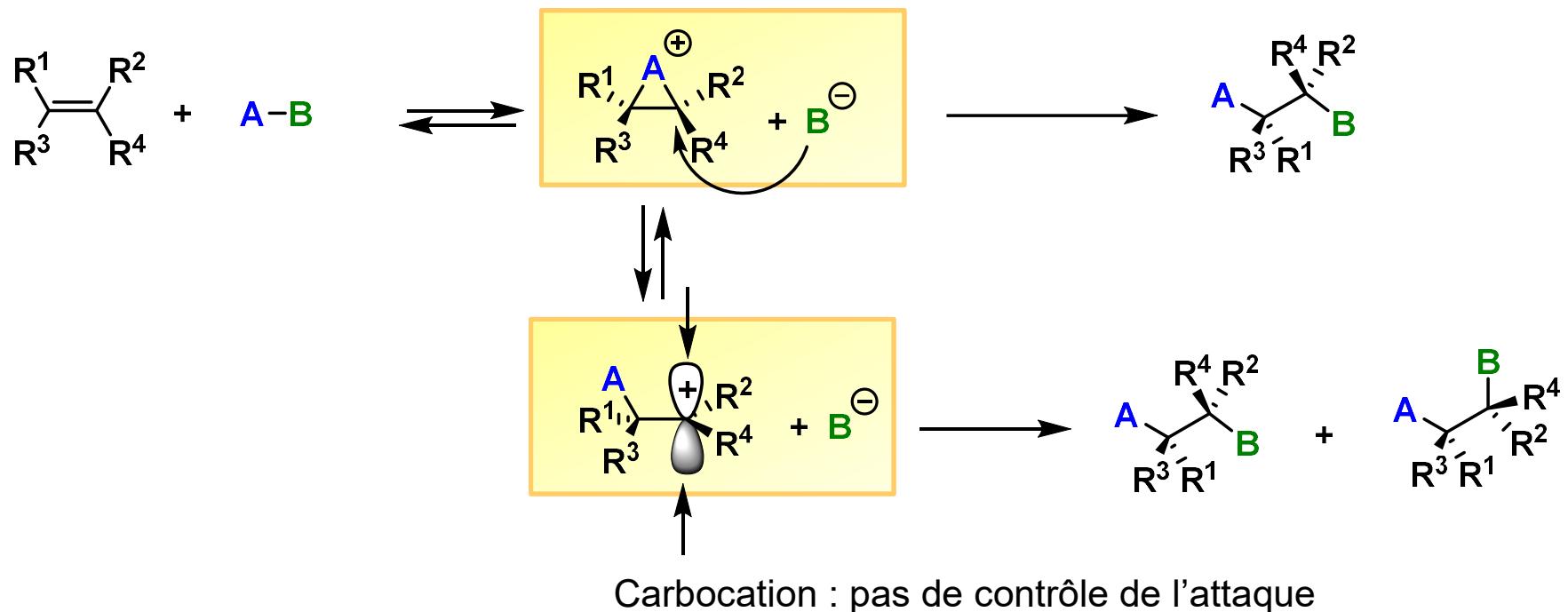
Exemples de ΔH° pour des réactions d'addition sur l'éthène

$DH^\circ\pi$	$DH^\circ A-B$	$DH^\circ C-A$	$DH^\circ C-B$	$\sim \Delta H^\circ$
$H_2C=CH_2$ 65	$H-H$ 104	H_2C 101	CH_2 101	- 33 kcal / mol
$H_2C=CH_2$ 65	$Br-Br$ 46	H_2C 70	CH_2 70	- 29 kcal / mol



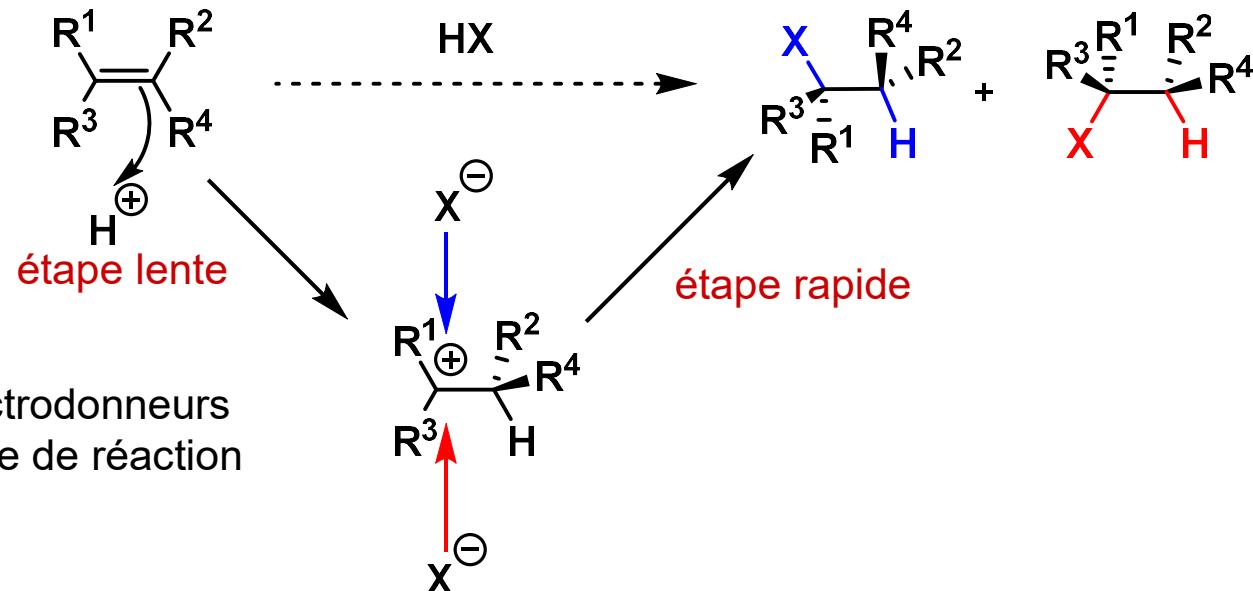
réactions avec dégagement d'énergie

« π -complex» : formation d'un cation ponté
L'attaque a lieu en anti du pont.



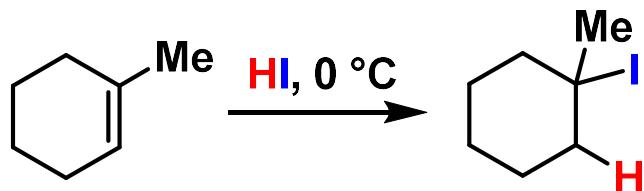
Addition d'acides forts sur les oléfines

Schéma général



Les substituants électrodonneurs augmentent la vitesse de réaction

Exemples

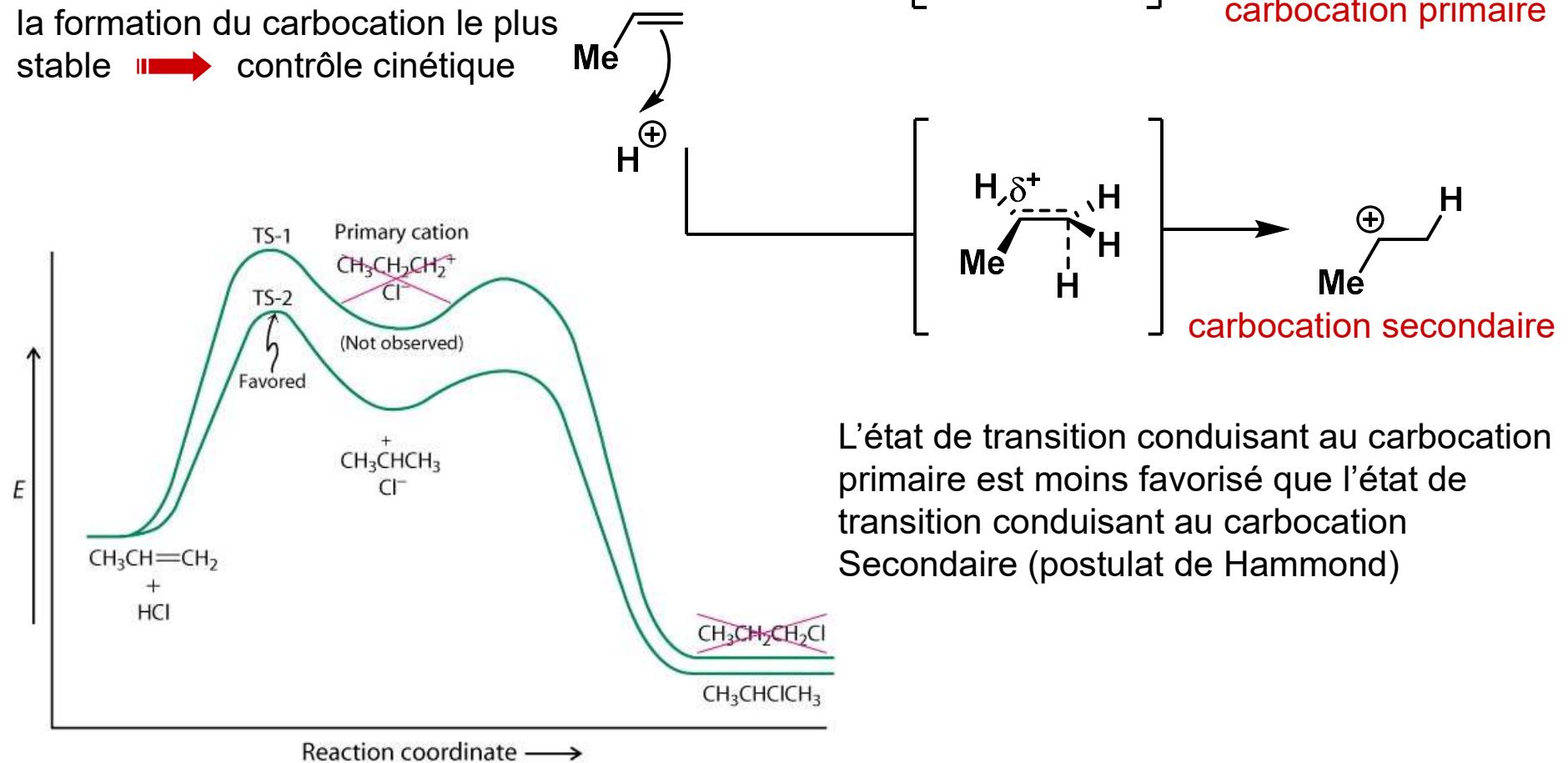


Addition du H⁺ sur le carbone le moins substitué: **règle de Markovnikov**

Régiosélectivité : loi de Markovnikov

Stabilité relative des carbocations

L'orientation de l'addition sur une oléfine dissymétrique est dirigée par la formation du carbocation le plus stable  contrôle cinétique

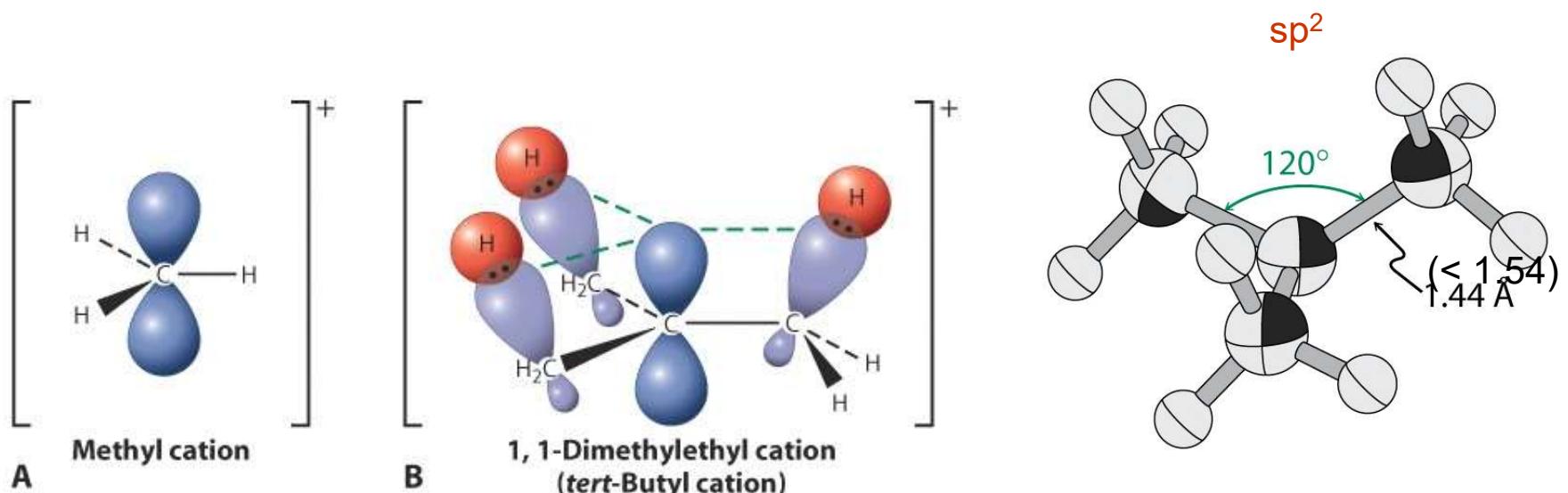


L'état de transition conduisant au carbocation primaire est moins favorisé que l'état de transition conduisant au carbocation secondaire (postulat de Hammond)

Stabilisation des carbocations par hyperconjugaison

(cf. radicaux)

Définition : l'hyperconjugaison résulte du recouvrement entre une orbitale p et une orbitale moléculaire liante voisine (liaison C-H ou C-C).

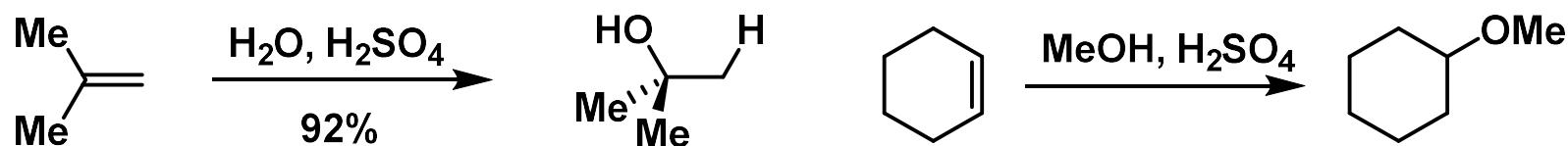


stabilisation par 3 interactions de type hyperconjugaison

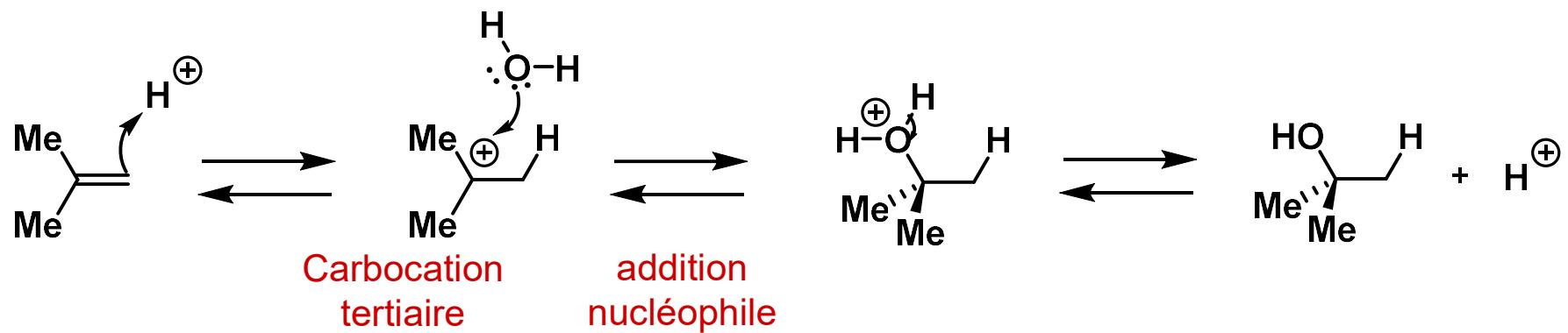
Addition d'acides faibles

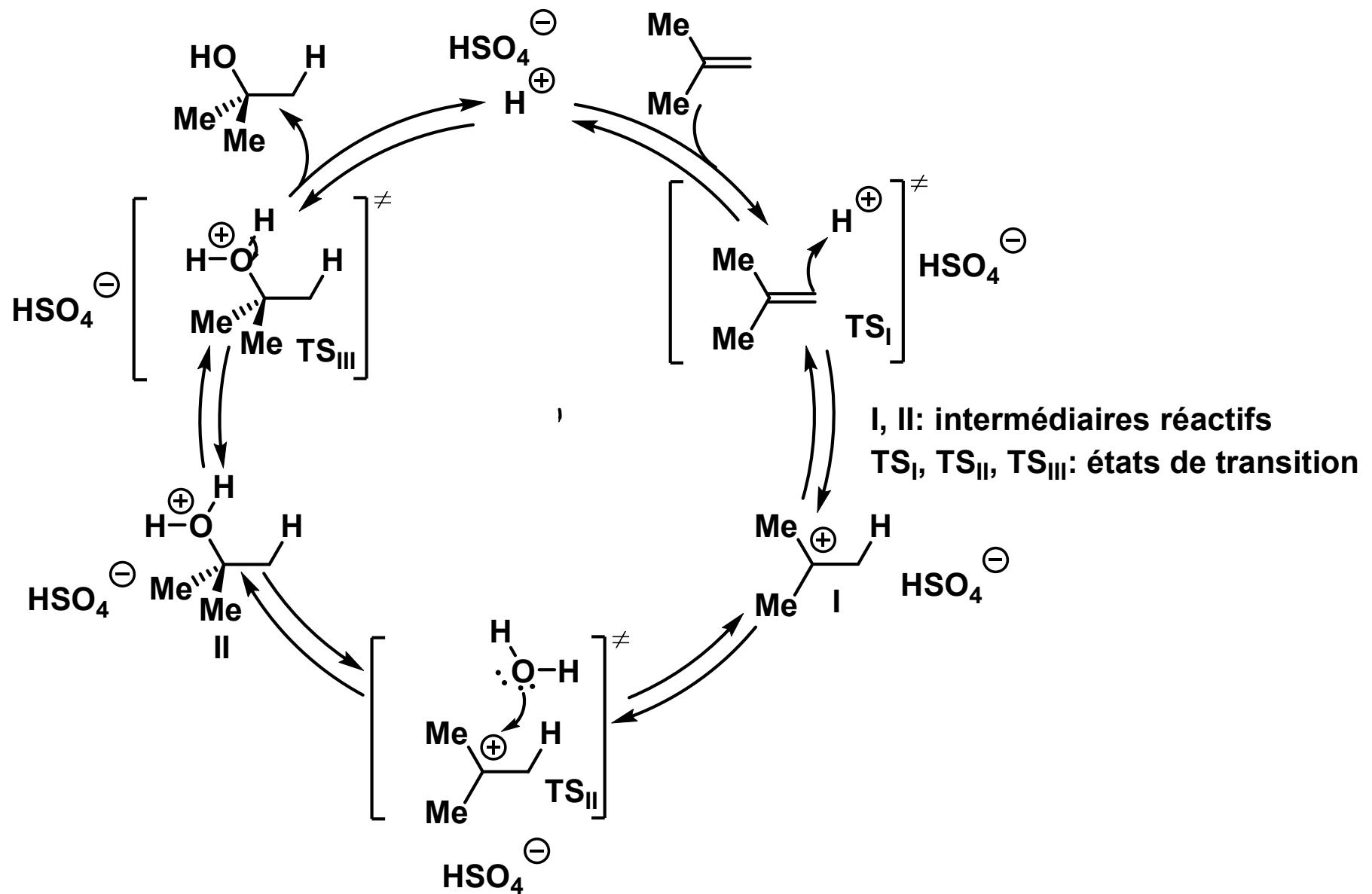
EPFL

L'addition d'acides faibles (eau, alcools) n'est possible qu'en présence d'un acide fort qui joue le rôle de catalyseur (dont la base conjuguée est un mauvais nucléophile).

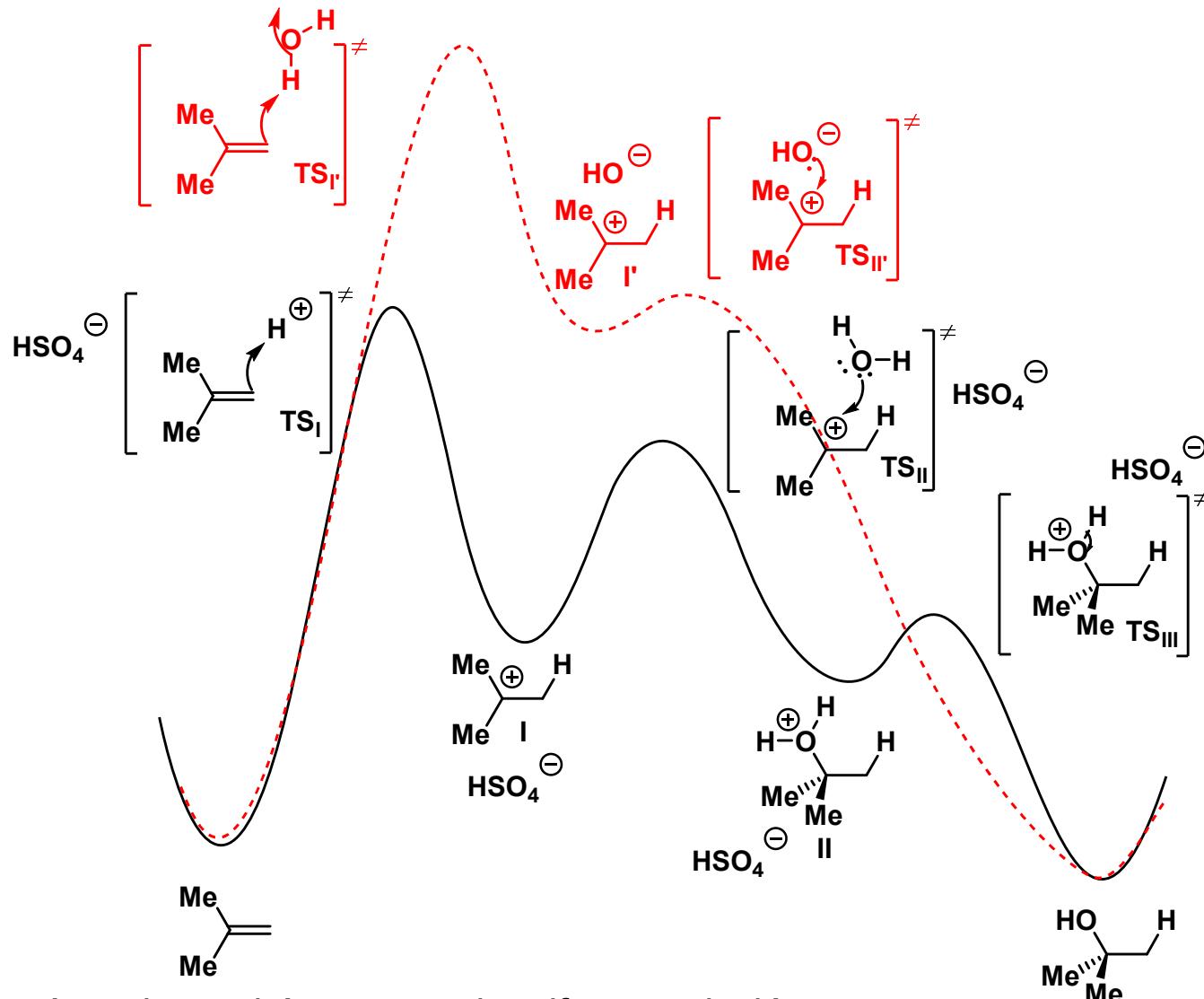


Mécanisme



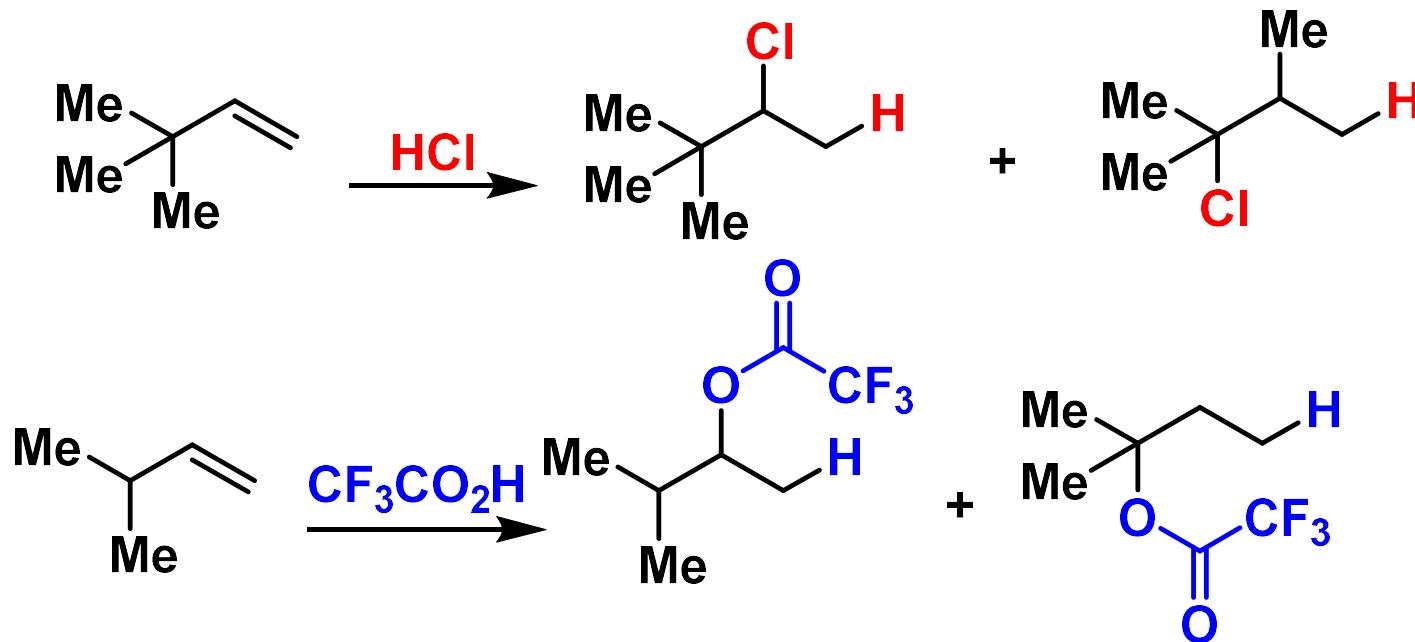


Profil énergétique: la catalyse permet la réaction!



En noir: réaction catalysée
 En rouge: réaction en absence de catalyseur

Attention: schéma approximatif, non calculé



Comment expliquer ces résultats?

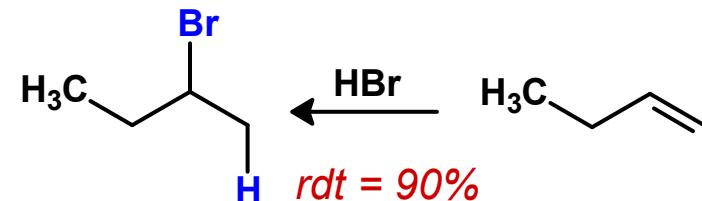
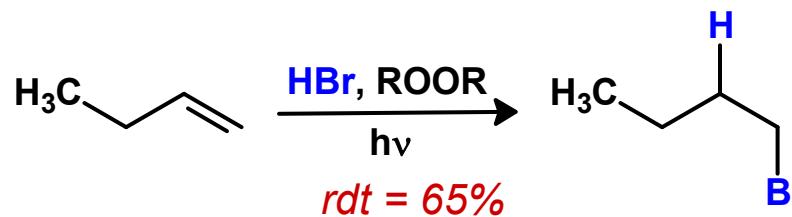
Réarrangement de carbocation par migration de proton ou de groupe alkyle : le carbocation passe d'une position moins substituée à une position plus substituée

Réactions d'additions radicalaires

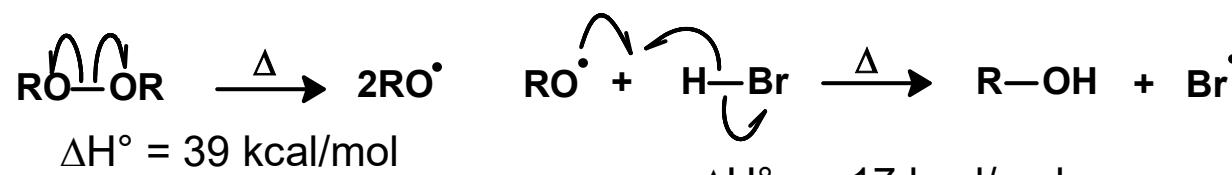
EPFL

Les radicaux peuvent réagir avec les alcènes avec une régiosélectivité de type *anti-Markovnikov*

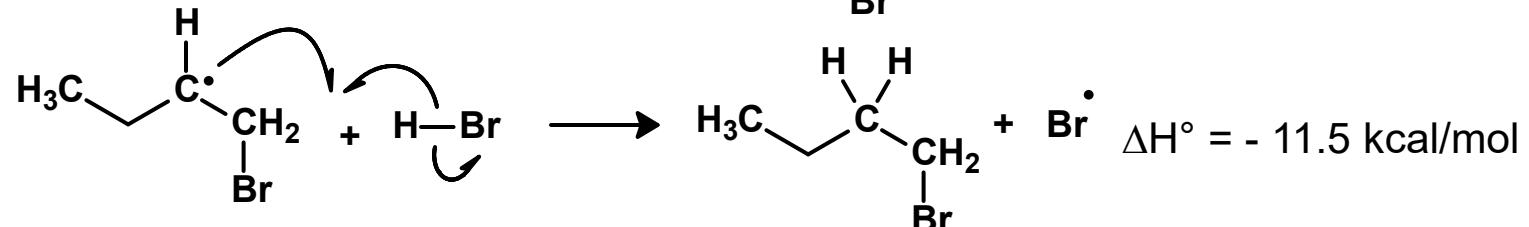
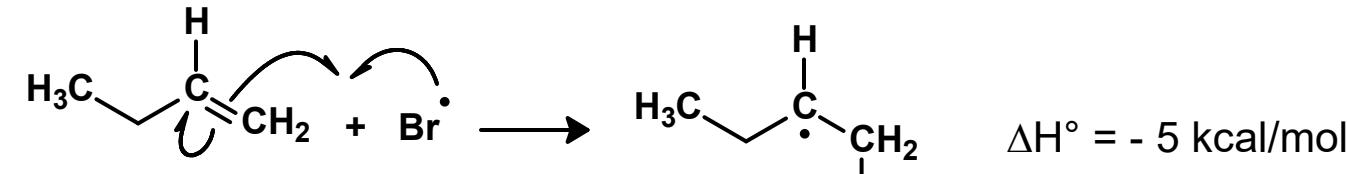
Mécanisme radicalaire



Initiation



Propagation

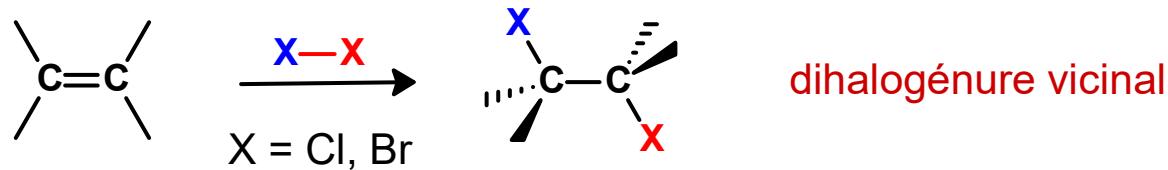


Avec HI et HCl, processus ionique et non radicalaire (étape de propagation endothermique).

Autres réactifs : RSH (thiol), CCl_4 , CBr_4 , HCCl_3

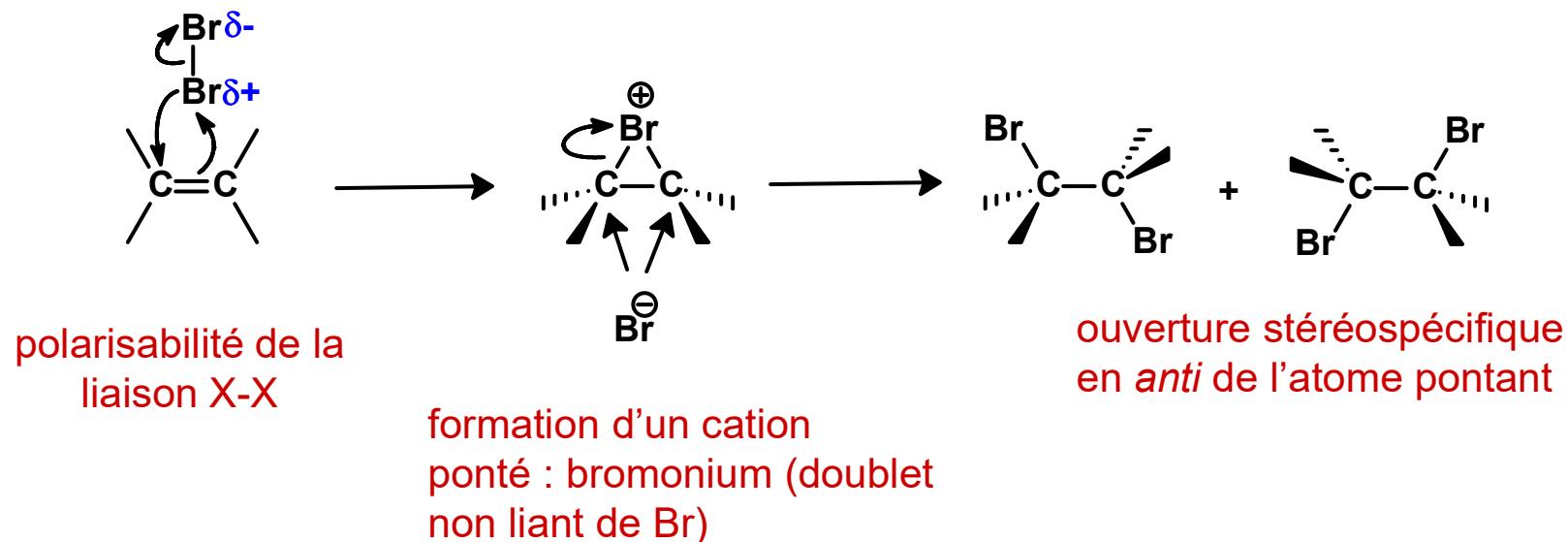
Addition électrophile d'halogènes

Schéma général

 F_2 : réaction trop violente I_2 : généralement thermodynamiquement défavorable

Conditions : température ambiante ou en-dessous, solvants inertes (halogénométhanes)

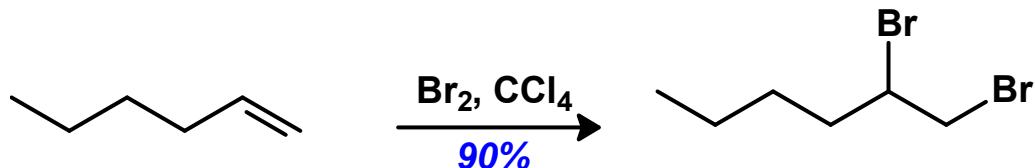
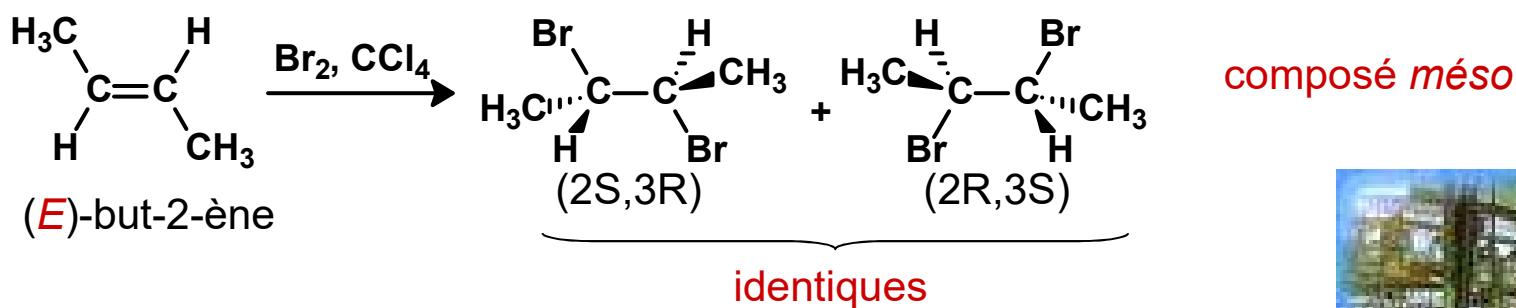
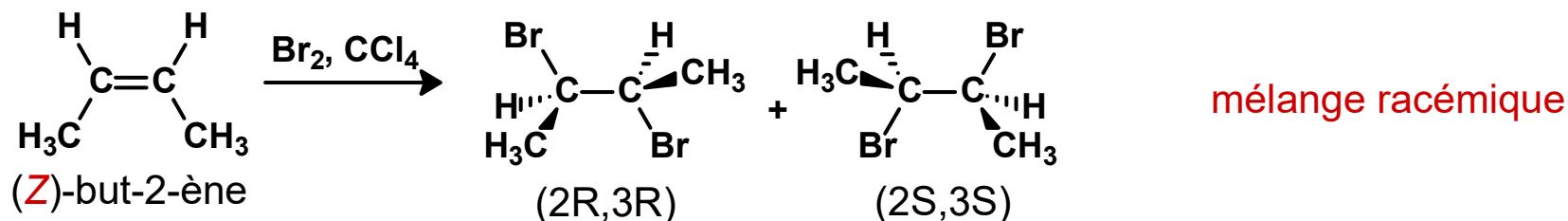
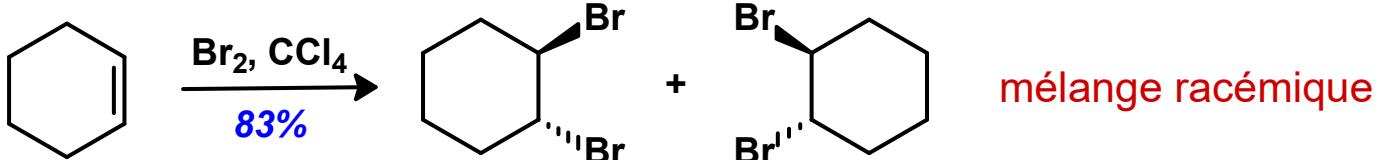
Mécanisme

addition stéréospécifique : dihalogénures vicinaux *anti*

Addition électrophile d'halogènes

EPFL

Exemples



Problème: CCl_4 est maintenant interdit comme solvant! CH_2Cl_2 peut être utilisé, mais le rendement est plus bas.

Réacteurs pour processus d'halogénéation

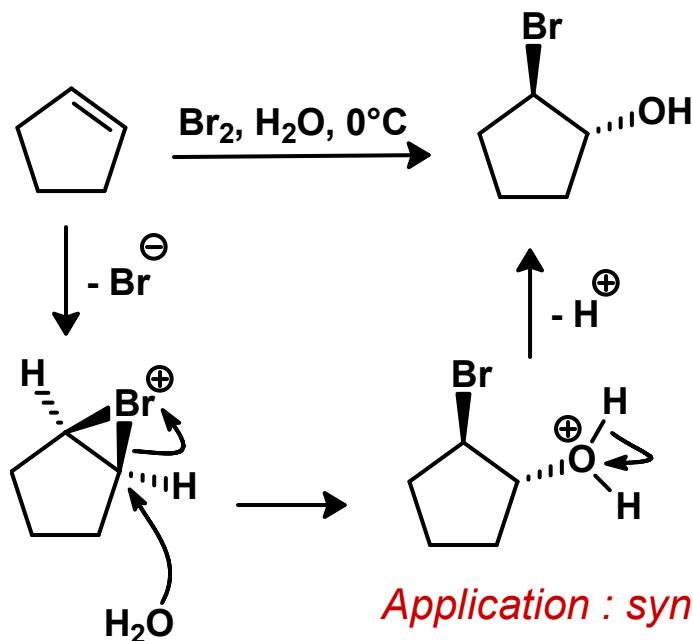
Addition électrophile d'halogènes

EPFL

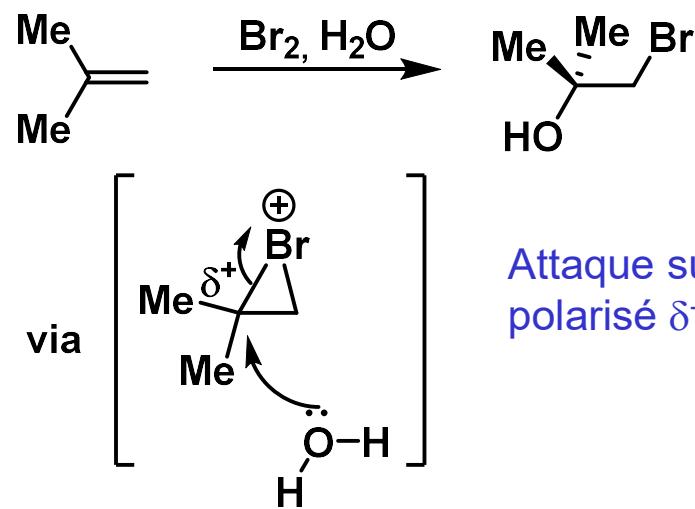
Compétition pour l'ouverture des haloniums pontés

En présence d'autres nucléophiles, ces derniers entrent en compétition avec l'halogénure pour l'ouverture du cation ponté : ouverture par H_2O , ROH

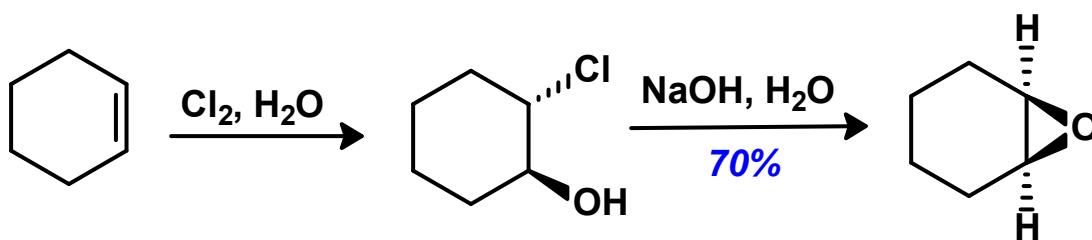
Formation d'*halohydrines*



Régiosélectivité



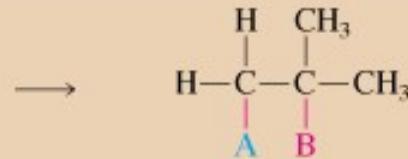
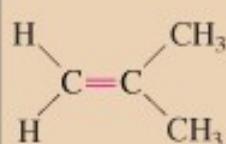
Application : synthèse d'oxacyclopropanes (époxydes)



Addition d'autres réactifs électrophiles

TABLE 12-2

Reagents A-B That Add to Alkenes by Electrophilic Attack



¹⁴X here denotes acetate.

Dans ce type de réactif la liaison A-B est polarisée de telle sorte que A agit comme électrophile et B comme nucléophile.

Hydrogénéation des alcènes

Bien qu'exothermique ($\Delta H^\circ = -33 \text{ kcal/mol}$), la réaction n'a pas lieu même à T élevée

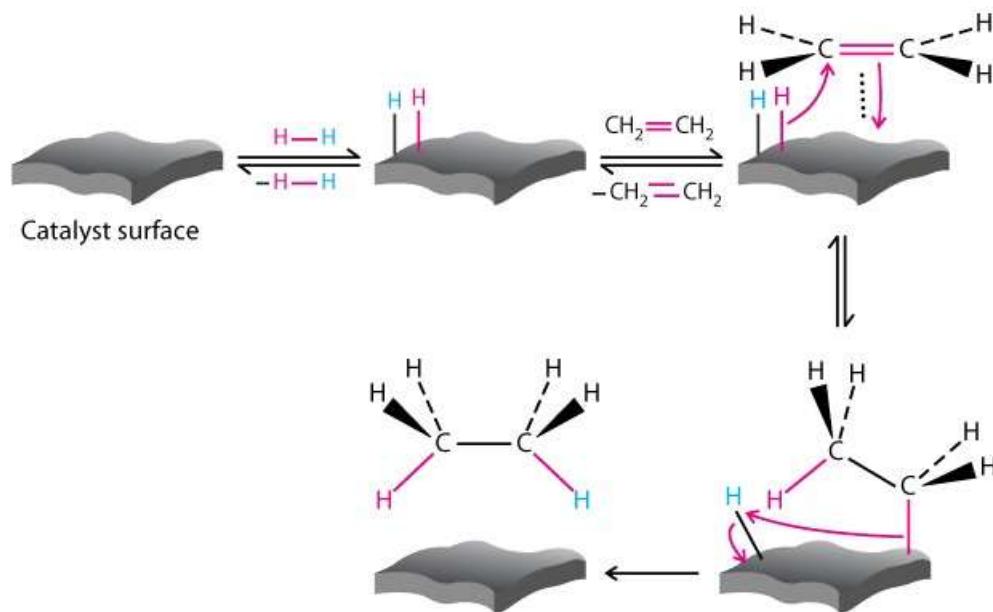
■■■ \rightarrow utilisation de catalyseurs métalliques \longrightarrow insolubles : milieu hétérogène



solubles : phase homogène

Catalyse hétérogène

Métaux de transition sur un support : Ni, Pd, Pt, Rh

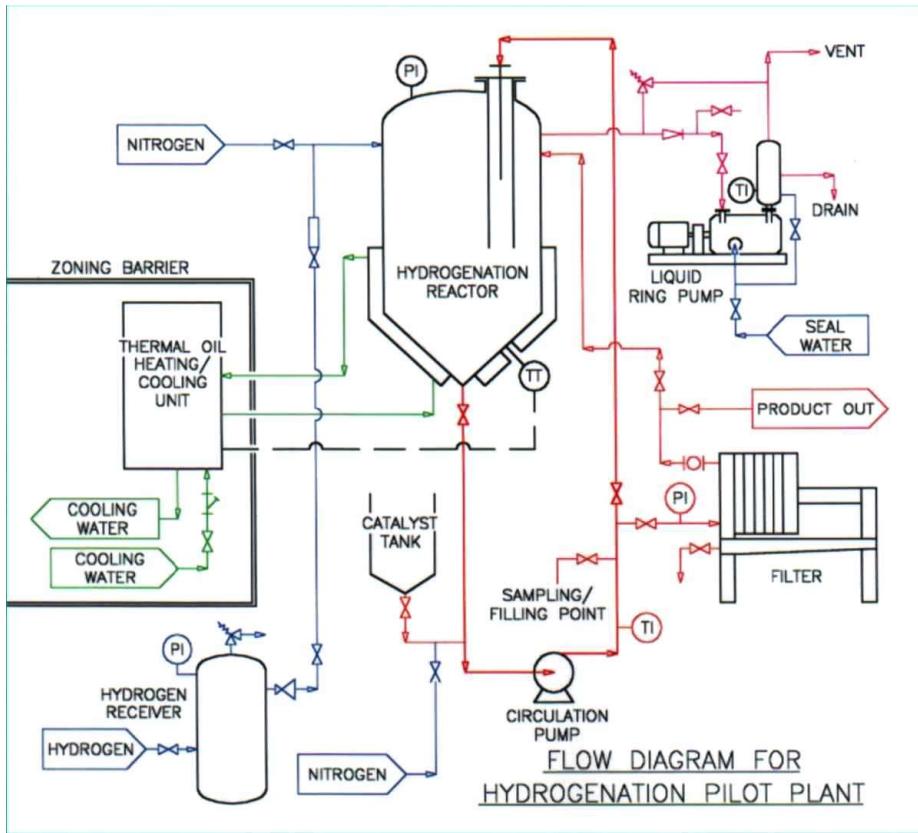


Les hydrogènes s'ancrent à la surface du catalyseur et sont délivrés sur les carbones de l'oléfine adsorbée sur la surface.

\rightarrow addition *syn* stéréospécifique

Les deux hydrogènes sont délivrés sur la même face de l'oléfine

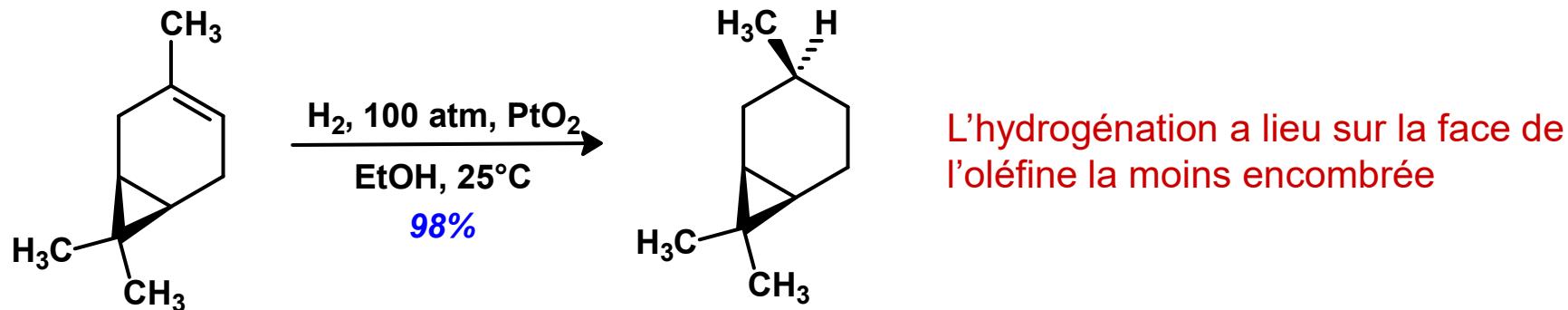
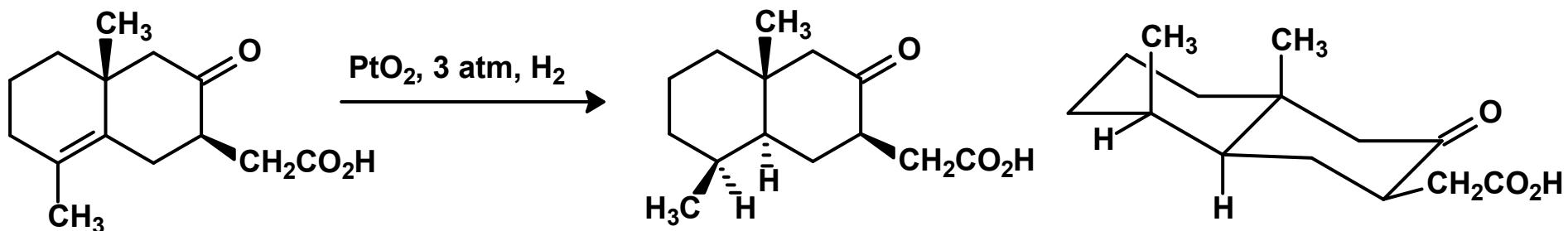
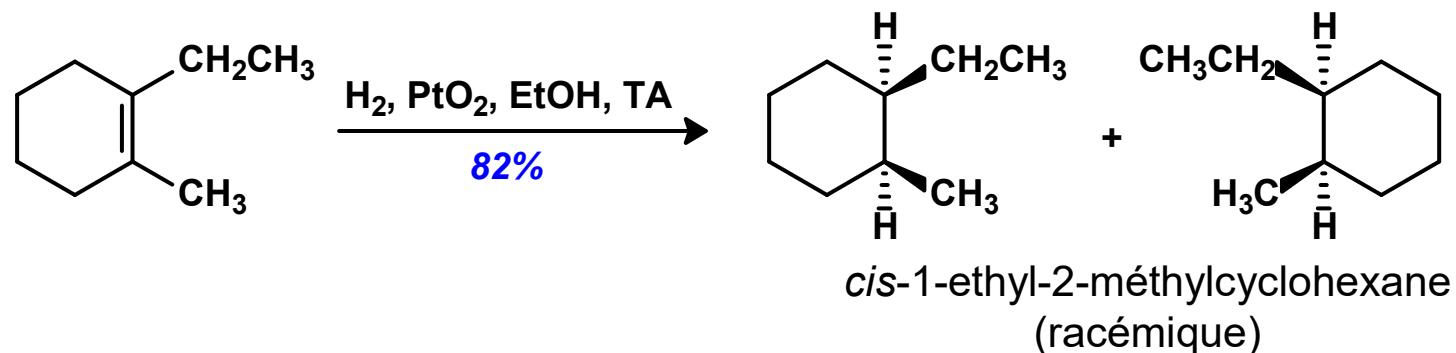
Hydrogénéation des alcènes



Fonctionnement d'un réacteur à hydrogénéation



Exemples d'hydrogénéation avec catalyse hétérogène



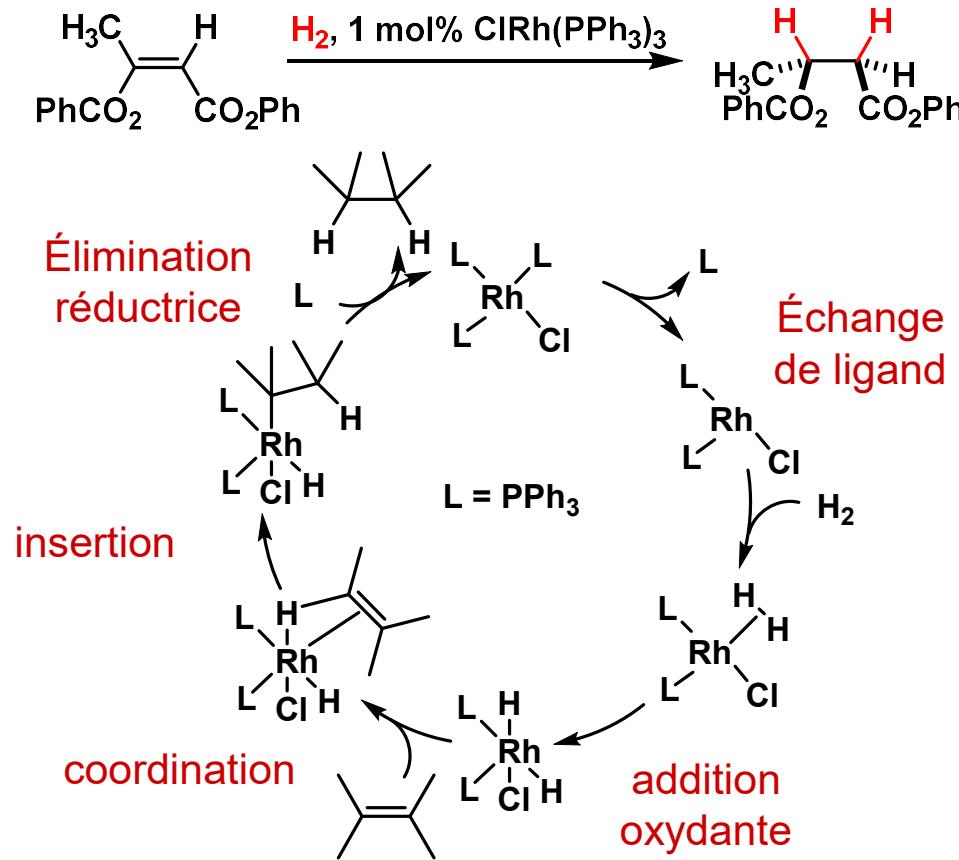
Hydrogénéation en phase homogène

Le métal est porteur de ligands organiques solubles. Ex : catalyseur de Wilkinson $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$

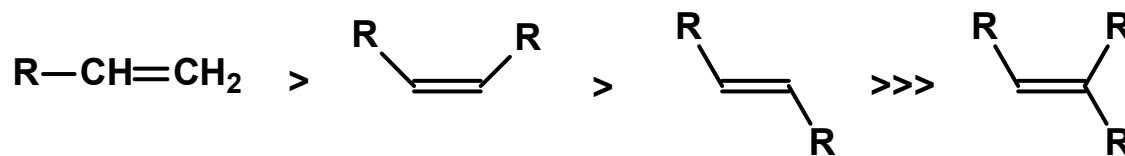


G. Wilkinson

Mécanisme simplifié



Vitesse d'hydrogénéation

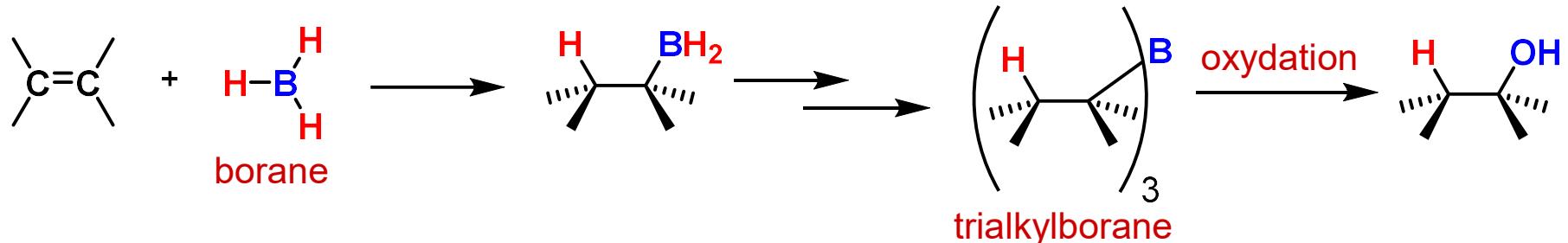


Hydroboration - oxydation des alcènes

EPFL

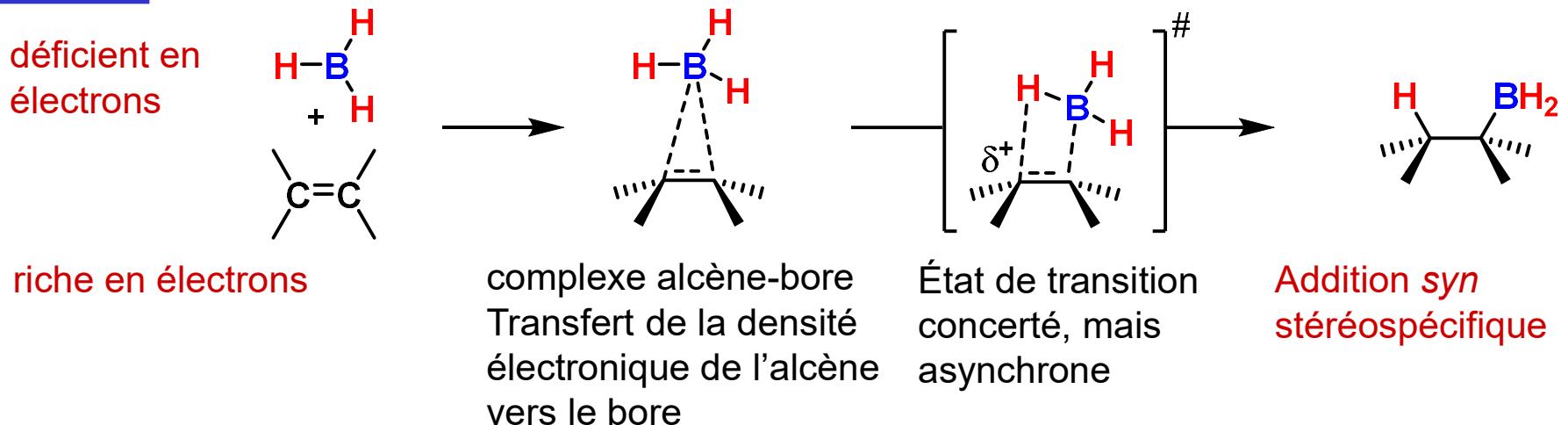
Schéma général

Prof. H.C. Brown (Prix Nobel de Chimie 1979)



Source commerciale de borane : complexe $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$

Mécanisme

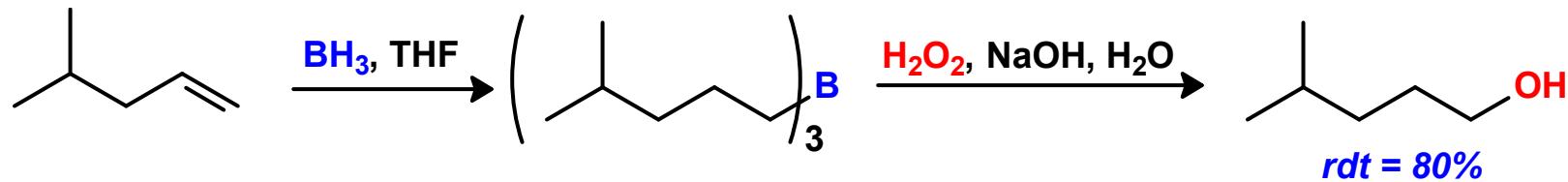


Régiosélectivité : le bore se fixe sur le carbone le moins substitué (facteurs stériques et électronique)

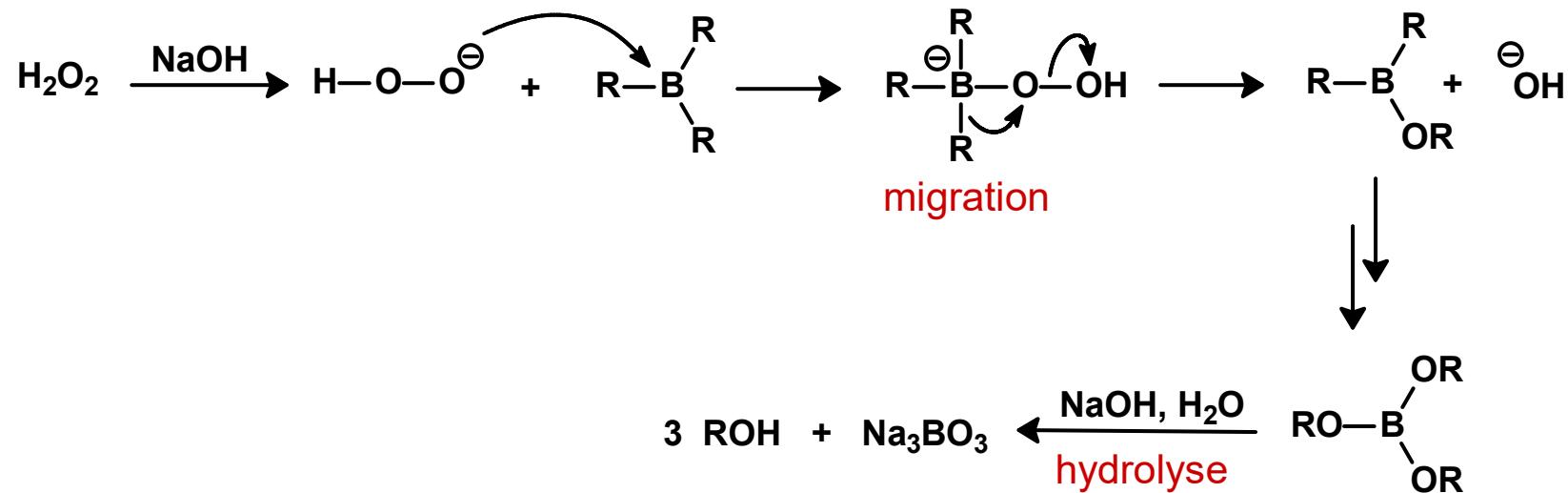
Hydroboration - oxydation des alcènes

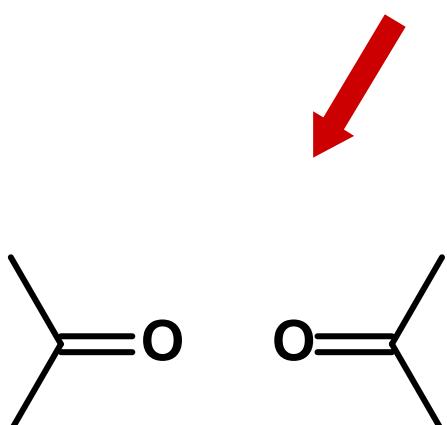
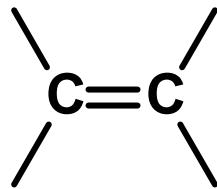
EPFL

Intérêt synthétique : les trialkylboranes peuvent être oxydés pour conduire aux alcools correspondants. Régiosélectivité inversée par rapport à l'hydratation de alcènes en milieu acide H_2O_2 → addition de type anti-Markovnikov

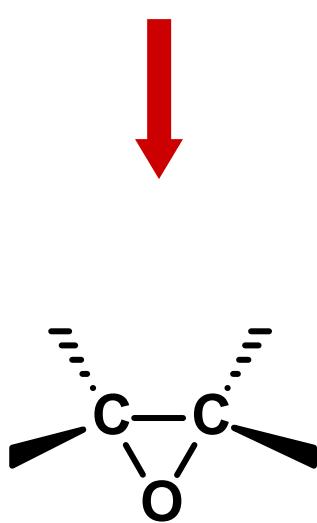


Mécanisme de l'oxydation

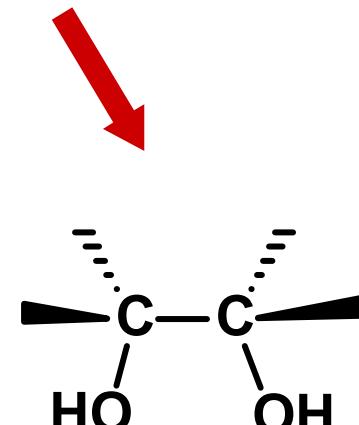




*Coupe oxydante
(ozonolyse)*



Epoxydation

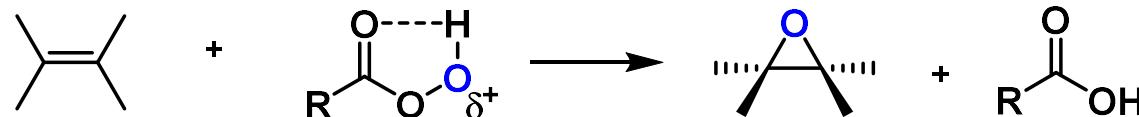


Dihydroxylation

Epoxydation des alcènes

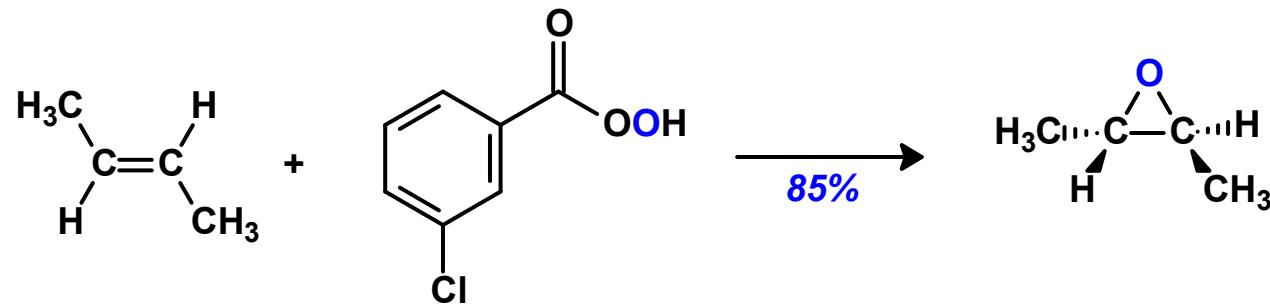
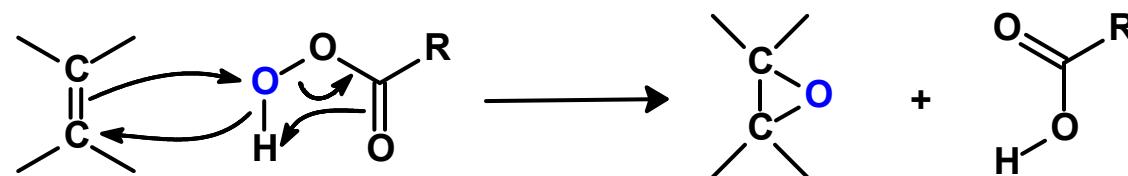
EPFL

Schéma général

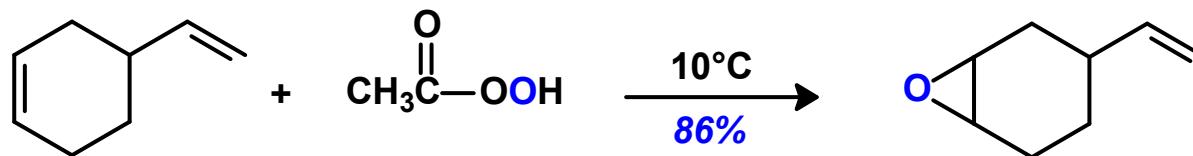


Transfert d'oxygène : ***syn*-stéréospécifique**, rétention de la configuration de l'alcène

Mécanisme



Sélectivité



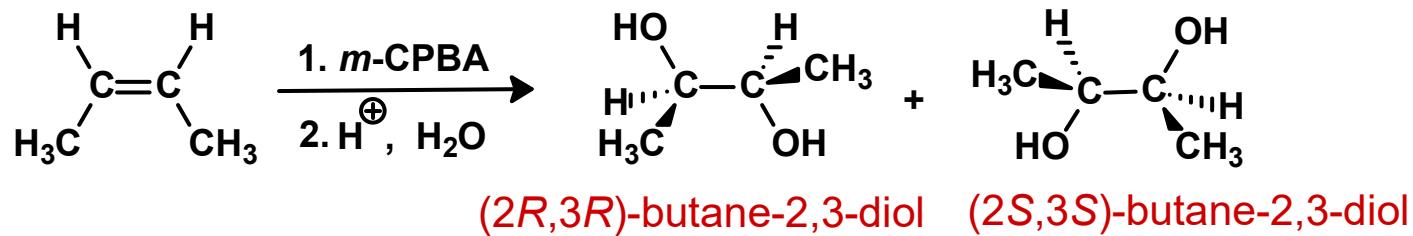
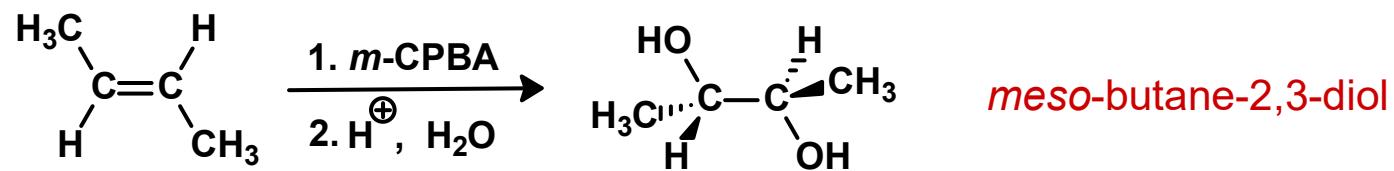
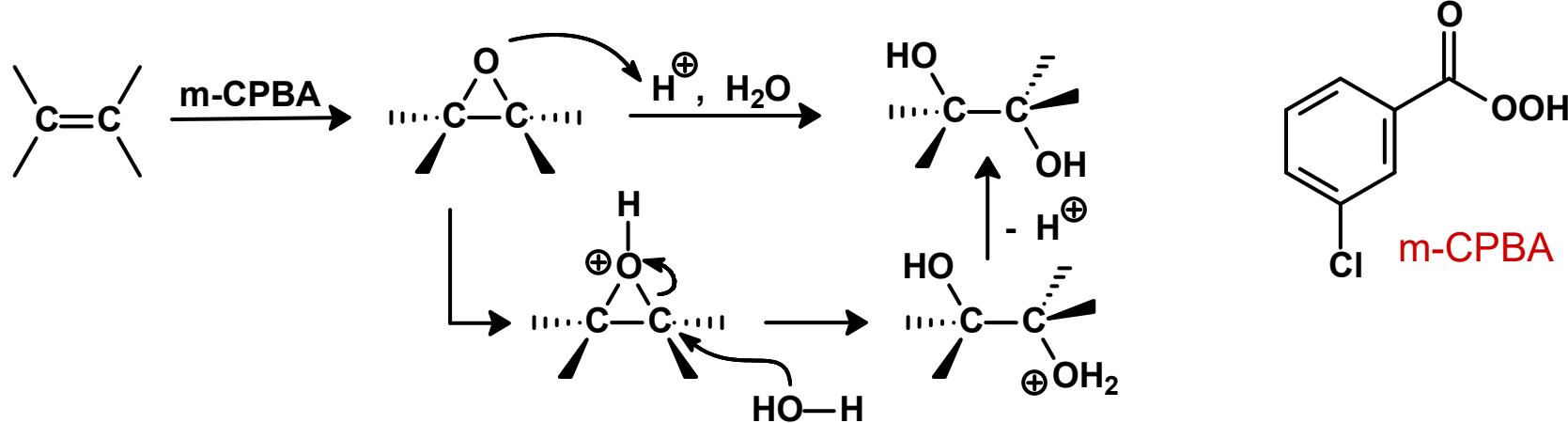
La réaction procède par attaque de la double liaison sur un site électrophile de l'acide peroxy-carboxylique. La réactivité augmente donc par substitution de la double liaison par des groupes alkyles.

Epoxydation des alcènes

EPFL

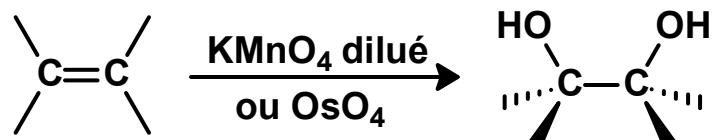
Application synthétique

Préparation de diols vicinaux *anti*

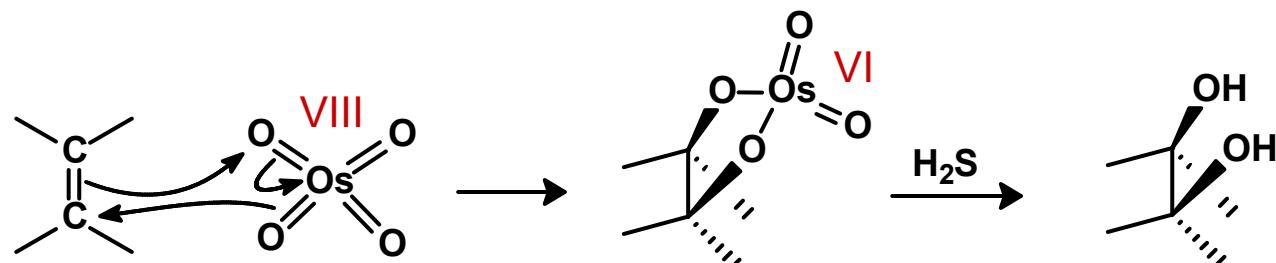


Dihydroxylation des alcènes

Schéma général

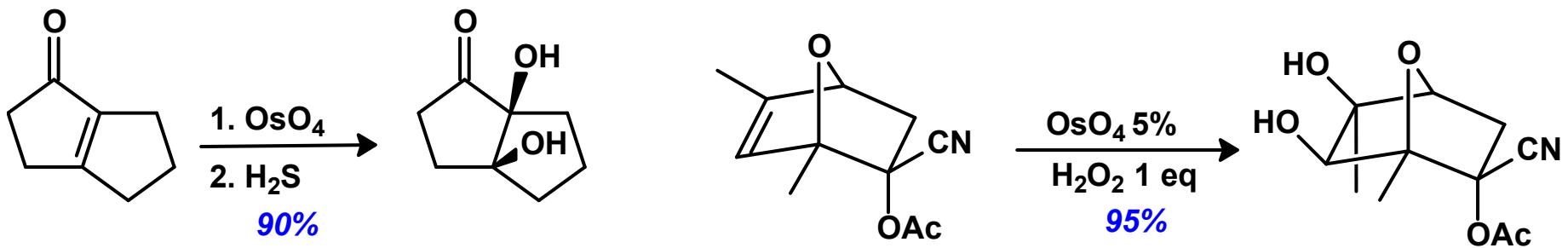
addition *syn*-stéréospécifique

Mécanisme



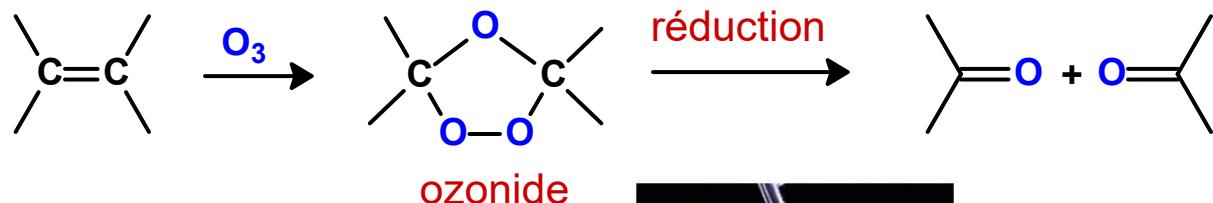
ester cyclique

Il est possible d'effectuer cette réaction en version catalytique, en présence d'un autre agent oxydant capable de réoxyder l'osmium (H_2O_2).



Coupe oxydante des alcènes : ozonolyse

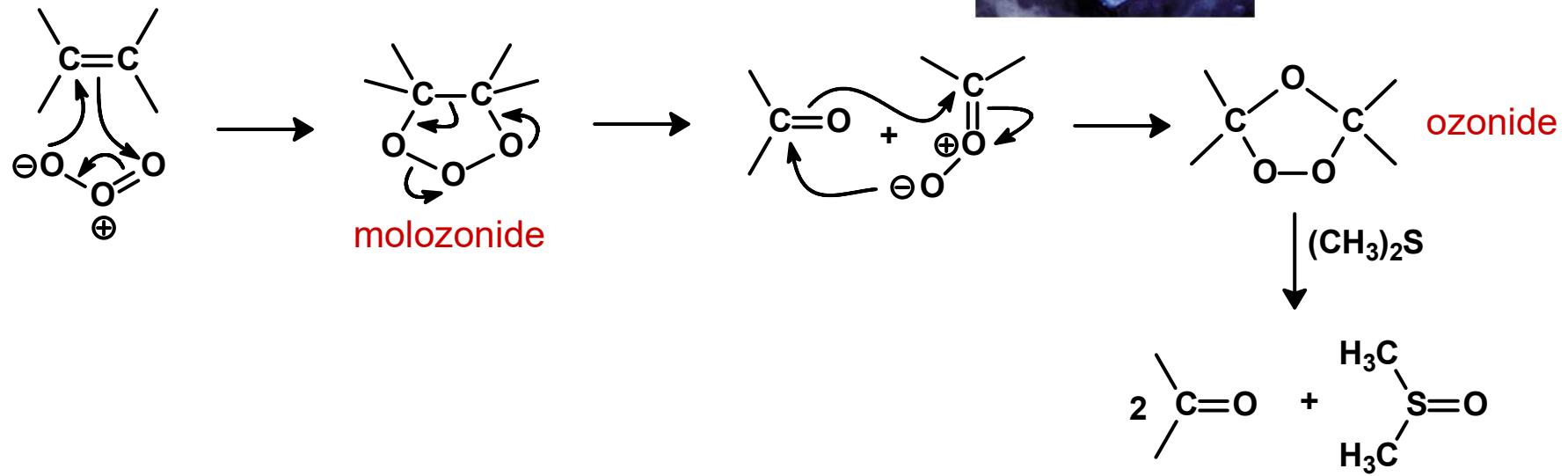
Schéma général



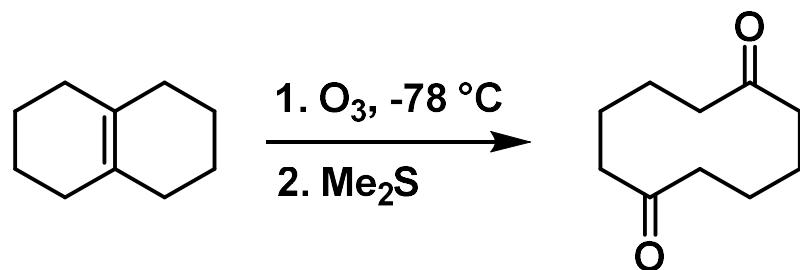
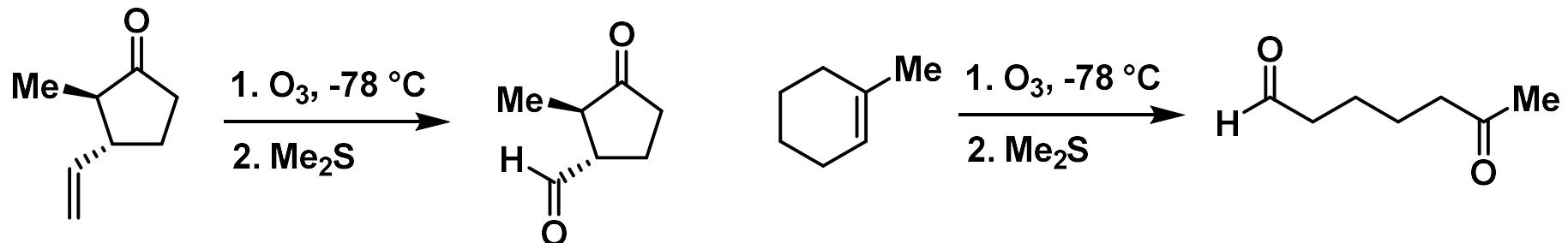
Ozone : produit par un arc électrique (3 à 4 % dans un flux d'oxygène). Le flux traverse la solution contenant l'alcène, à très basse température (-78°C).



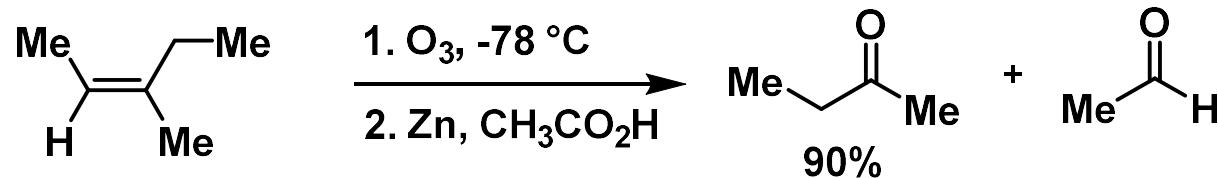
Mécanisme

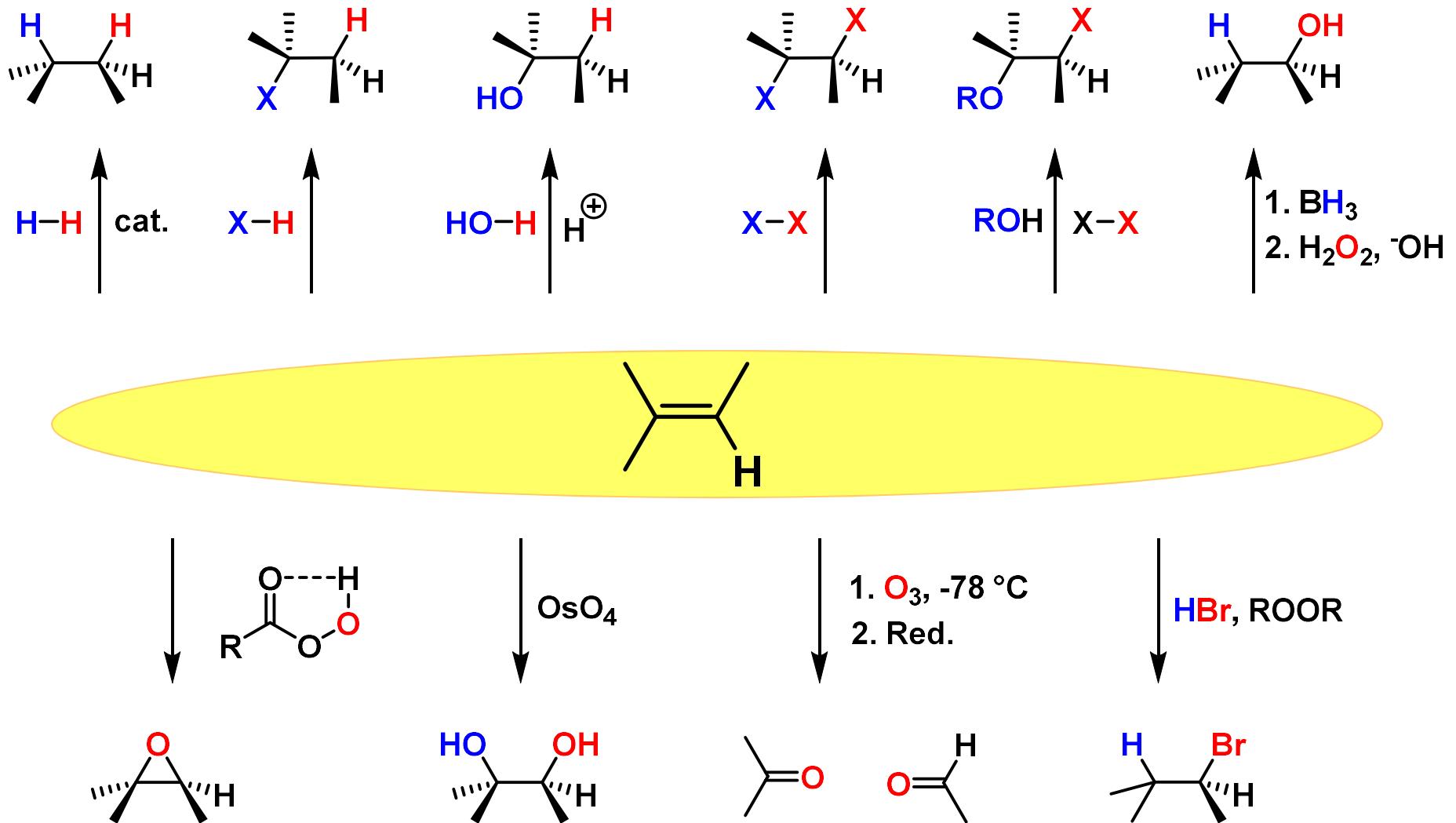


Exemples



Méthode de coupe oxydante
des alcènes très douces
→ bons rendements





4. 2.1 Chimie des alcynes *Importance et Structure*

Bibliographie:

- Vollhardt 6th ed., Ch. 13.1-13.3

Alcynes : hydrocarbures contenant des triples liaisons carbone-carbone



Nomenclature : on indique la présence d'une triple liaison par le suffixe **-yne** précédé d'un indice de position pour indiquer son emplacement. Le nom du groupe substituant correspondant à $R-C\equiv C$ est **alcynyl**.

Priorité : 1) Chaine avec le maximum d'atomes 2) Chaine avec le maximum d'insaturation

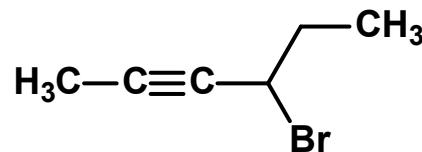
3) Le plus grand nombre de double liaisons (remarque: si pas d'autre groupe prioritaire!)

Numérotation : Plus petits chiffres possibles pour les insaturations. Si deux solutions sont toujours possibles, le plus petit chiffre est donné aux doubles liaisons

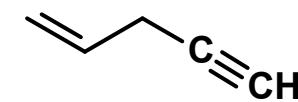
(voir: https://www.acdlabs.com/iupac/nomenclature/79/r79_53.htm)



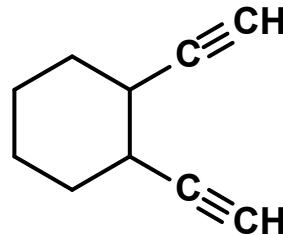
but-2-yne



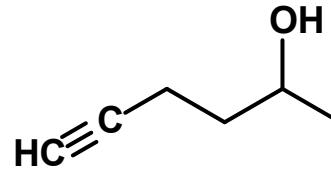
4-bromo-hex-2-yne



pent-1-én-4-yne



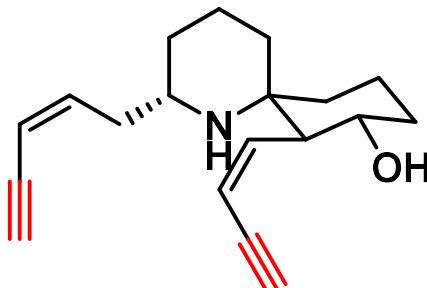
1,2-diethynylcyclohexane



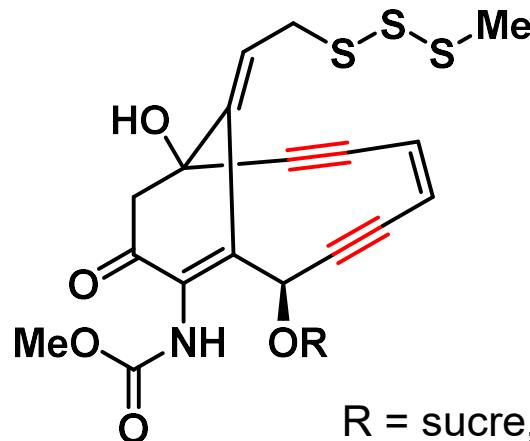
hex-5-yn-2-ol

Généralités

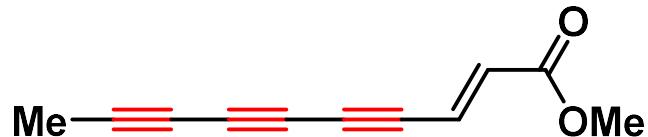
Peu de produits naturels contiennent des liaisons triples. Certains d'entre eux, ainsi que des alcynes synthétiques ont des applications médicales en tant qu'agents antibactériens, antifongiques et antiparasitaires.



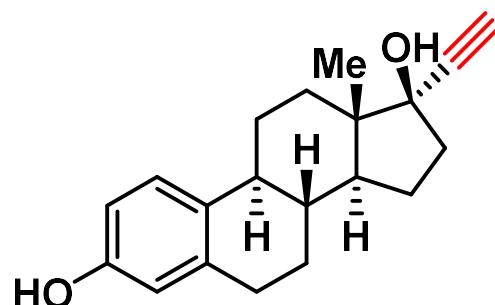
Histrionicotoxin
(venin défensif sécrété par des grenouilles)



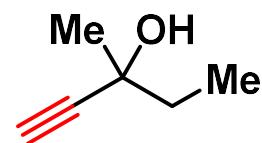
R = sucre, **calicheamicine** (agent antibiotique et antitumoral)



ester de déhydromatricaria
(premier alcyne naturel isolé en 1826)



17-ethynylestradiol
(oestrogène)



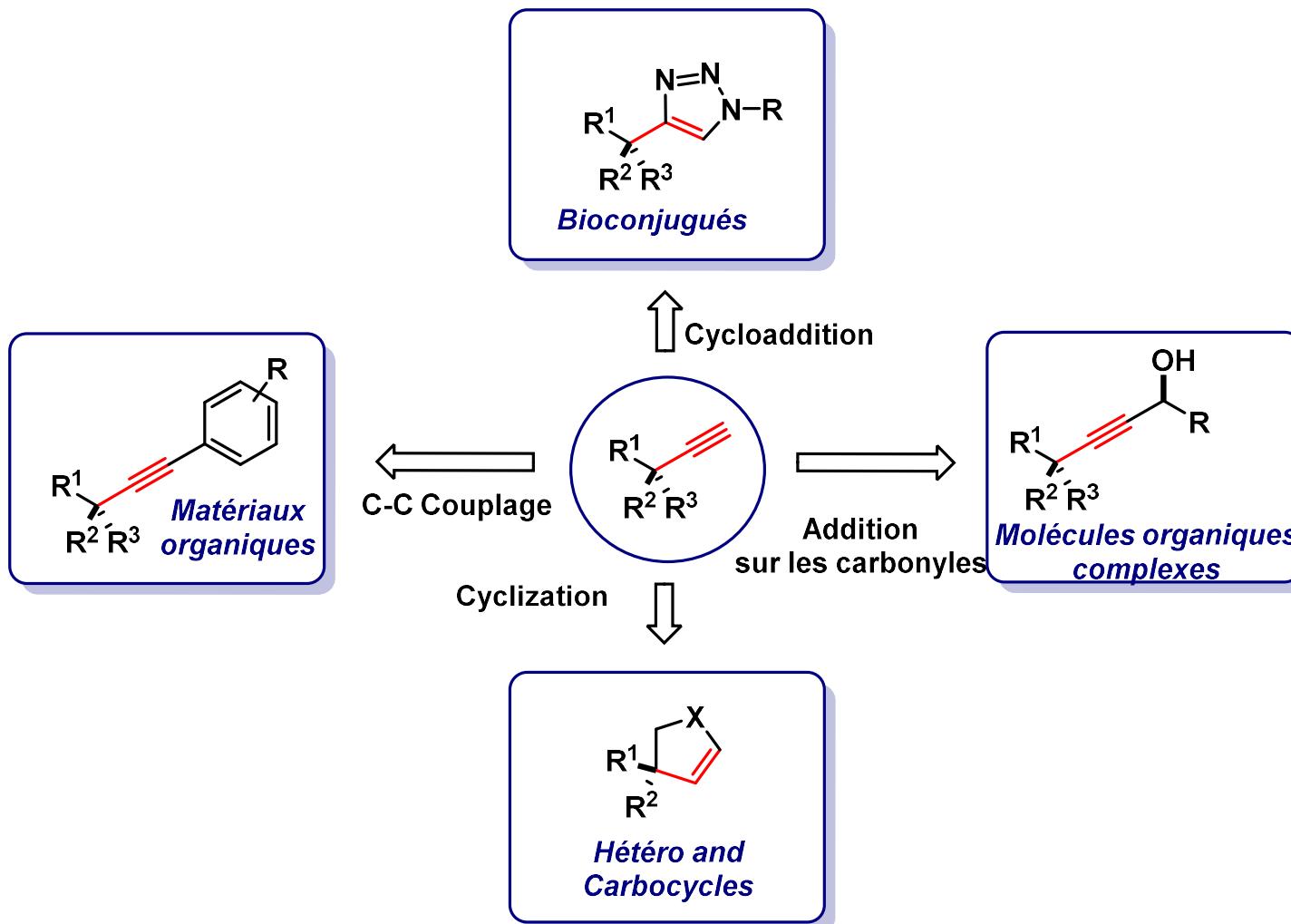
3-methyl-pent-1-yn-3-ol
(hypnotique)

L'introduction de liaisons triples dans les agents thérapeutiques entraîne une meilleure absorption et une toxicité diminuée par rapport aux composés saturés ou oléfiniques.

Généralités

EPFL

Comme peu de produits finaux contiennent des alcynes, ils sont surtout intéressants comme précurseurs d'autres molécules. En particulier les réactions de cycloadditions avec des azotures sont fréquemment utilisées en chimie biologique.



Propriétés des alcynes

EPFL

Température d'ébullition

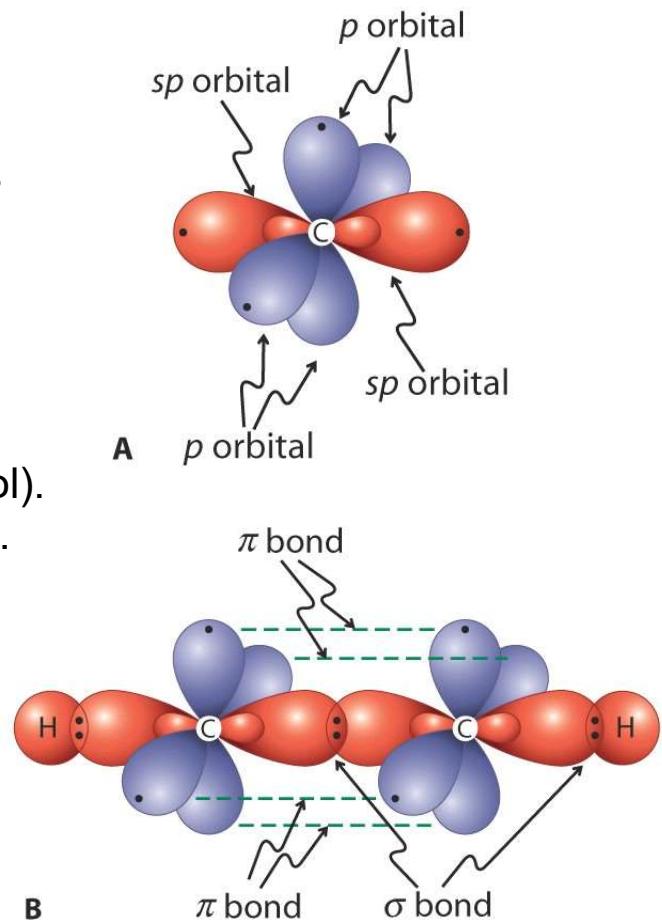
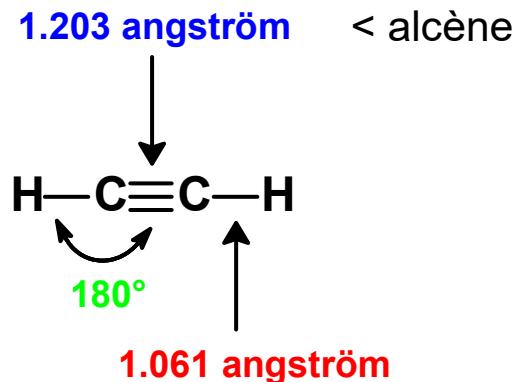
C_nH_{2n-2} : $n = 2$ sublimé à $-84^\circ C$, $n = 3,4$ $T_{eb} < 25^\circ C$, $n > 5$ liquides distillables

Les alcynes polymérisent facilement et souvent violamement.

Structure et liaison

Les deux carbones sont hybridés sp . La liaison σ résulte du recouvrement de 2 orbitales hybrides sp . Les 2 orbitales p perpendiculaires sur chaque C contiennent un électron chacune. Leur recouvrement conduit à 2 liaisons π perpendiculaires.

La distribution électronique autour de la liaison triple forme un cylindre diffus. La force de la liaison triple est de **229 kcal/mol** (éthane : 90 kcal/mol, éthène : 173 kcal/mol). Les composantes π sont moins fortes que la composante σ .



Propriétés des alcynes

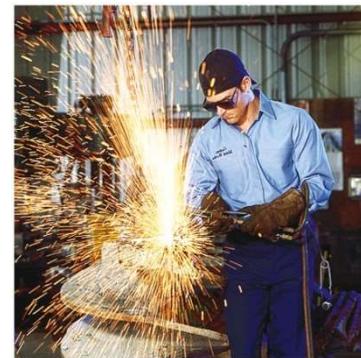
EPFL

4 électrons π dans un volume petit \rightarrow liaisons π relativement faibles, molécules très énergétiques

Chaleur de combustion



$$\Delta H^\circ = -311 \text{ kcal/mol (T > 2500}^\circ)$$



Stabilité

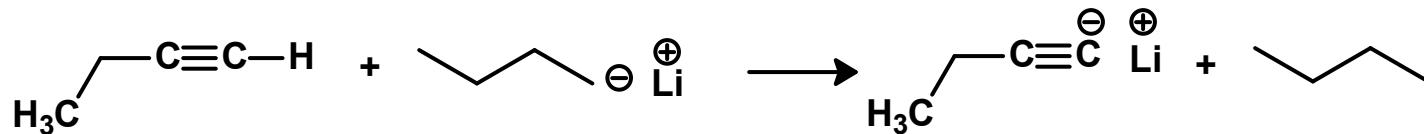
alcyne terminal < alcyne interne (hyperconjugaison)

Acidité



Le caractère s de l'orbitale hybride du carbone est plus grand que dans le cas des alcènes et des alcanes \rightarrow l'atome de carbone devient plus riche en électrons

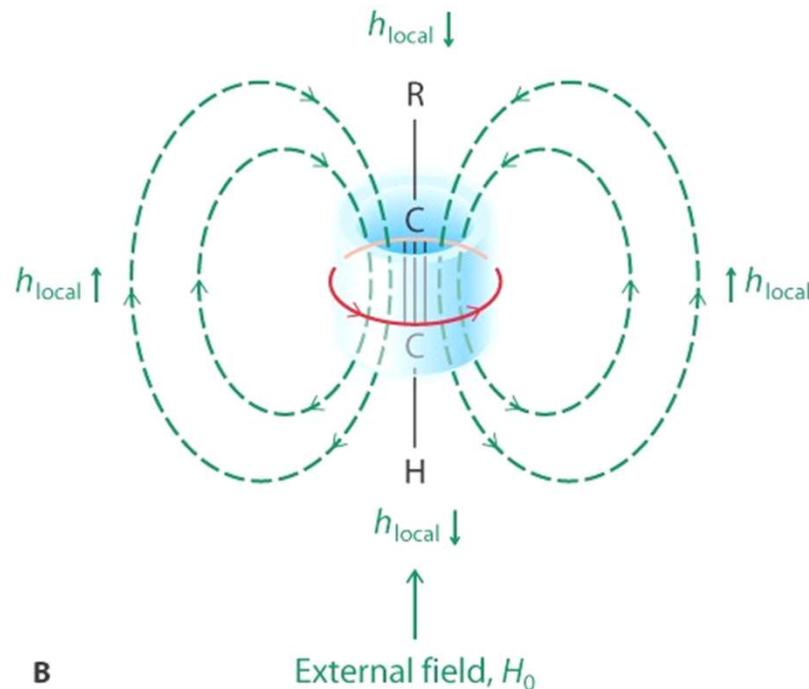
Les alcynes sont donc déprotonables par des bases fortes : amidures, alkylolithiens, réactifs de Grignard \rightarrow anions acétylénures pouvant agir comme bases et nucléophiles



Propriétés spectroscopiques des alcynes

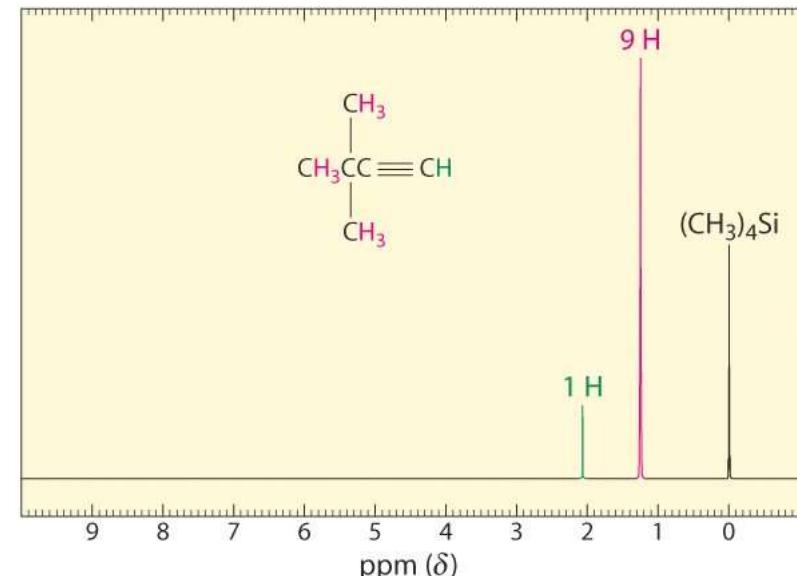
EPFL

Spectroscopie RMN



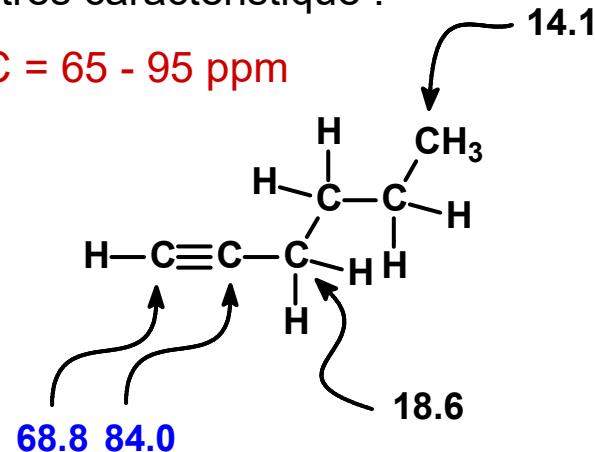
Aux abords de protons alcyniques, le champ magnétique local s'oppose au champ externe H_0
 ↗ effet de blindage qui annule le déblindage du à l'effet électroattracteur du carbone sp .

$$\delta H = 1.7 - 3.1 \text{ ppm}$$



Le déplacement des carbones acétyléniques est très caractéristique :

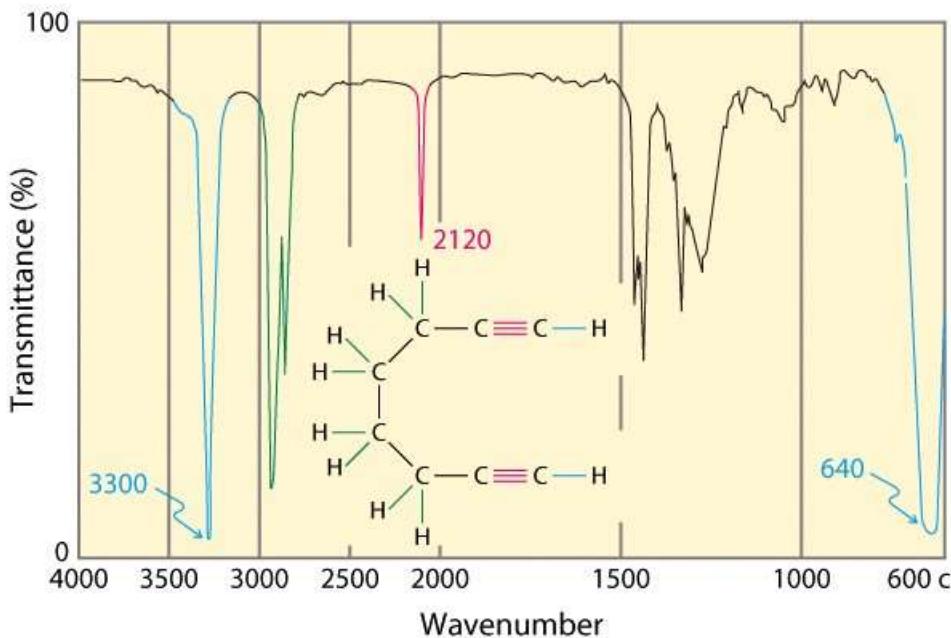
$$\delta C = 65 - 95 \text{ ppm}$$



Propriétés spectroscopiques des alcynes

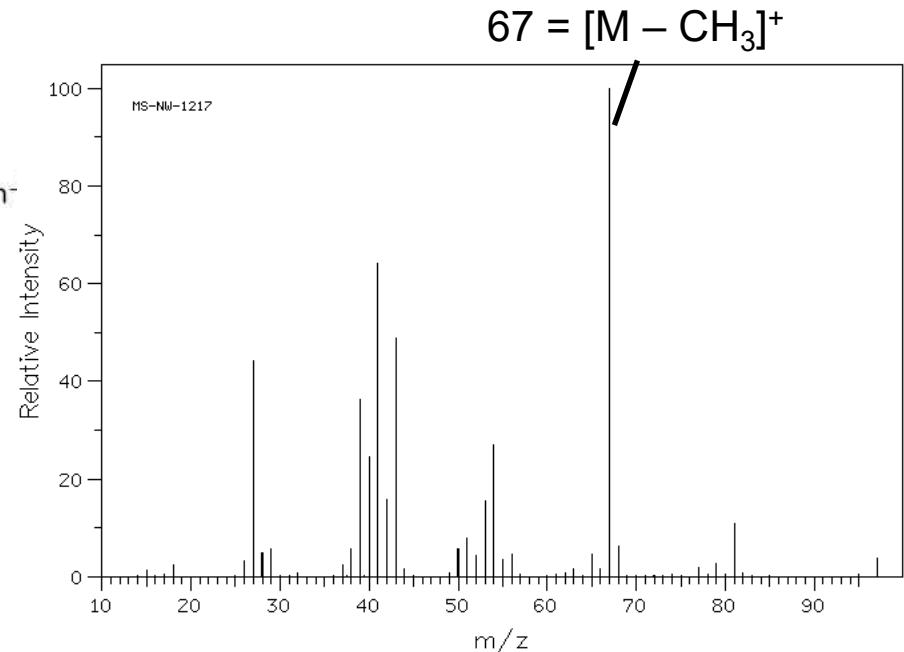
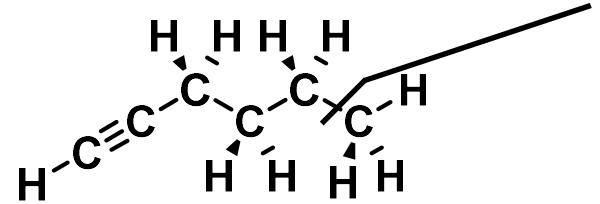
EPFL

Spectroscopie infra-rouge



Bandes de stretching caractéristiques

$$\nu(C_{sp}-H) = 3300 \text{ cm}^{-1}$$
$$\nu(C_{sp}-C_{sp}) = 2120 \text{ cm}^{-1}$$

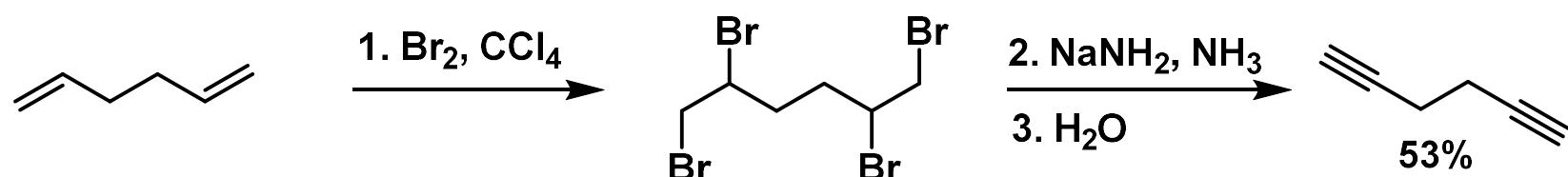
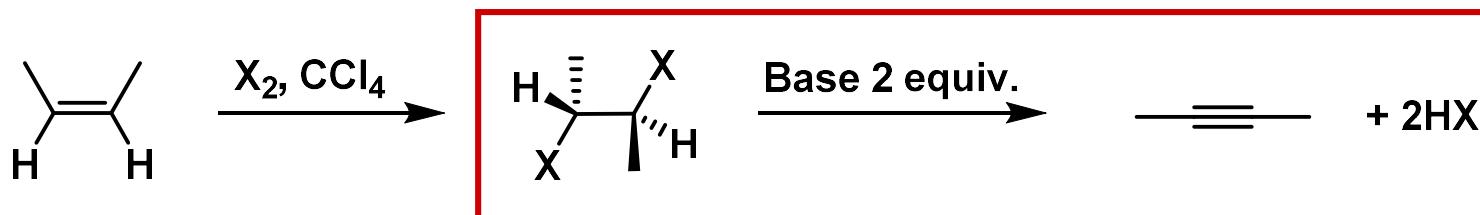


4.2.2 Chimie des alcynes *Synthèse/Origine*

Préparation des alcynes

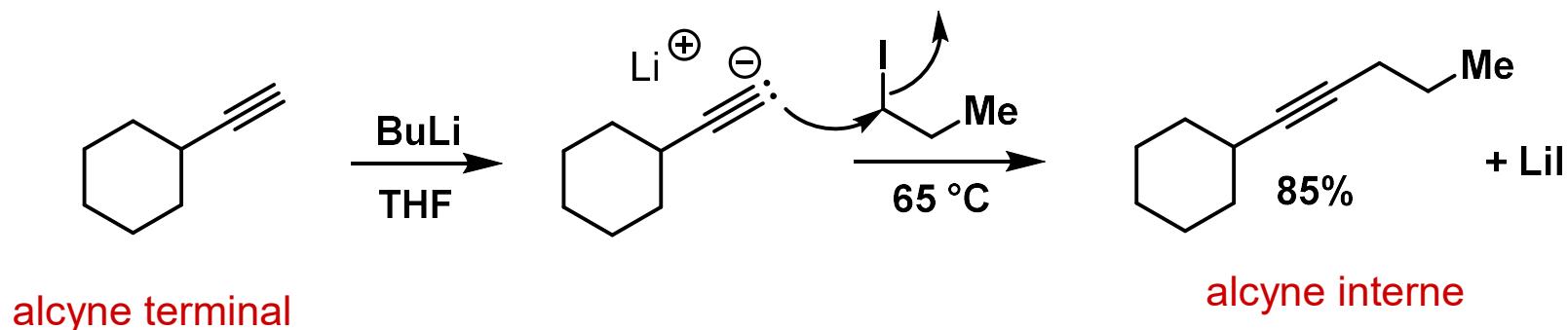
EPFL

1) Elimination à partir de composés dihalogénoalcanes



2) Réaction d'anions alcynyles avec des agents d'alkylation

halogénoalcanes, époxydes, carbonyles

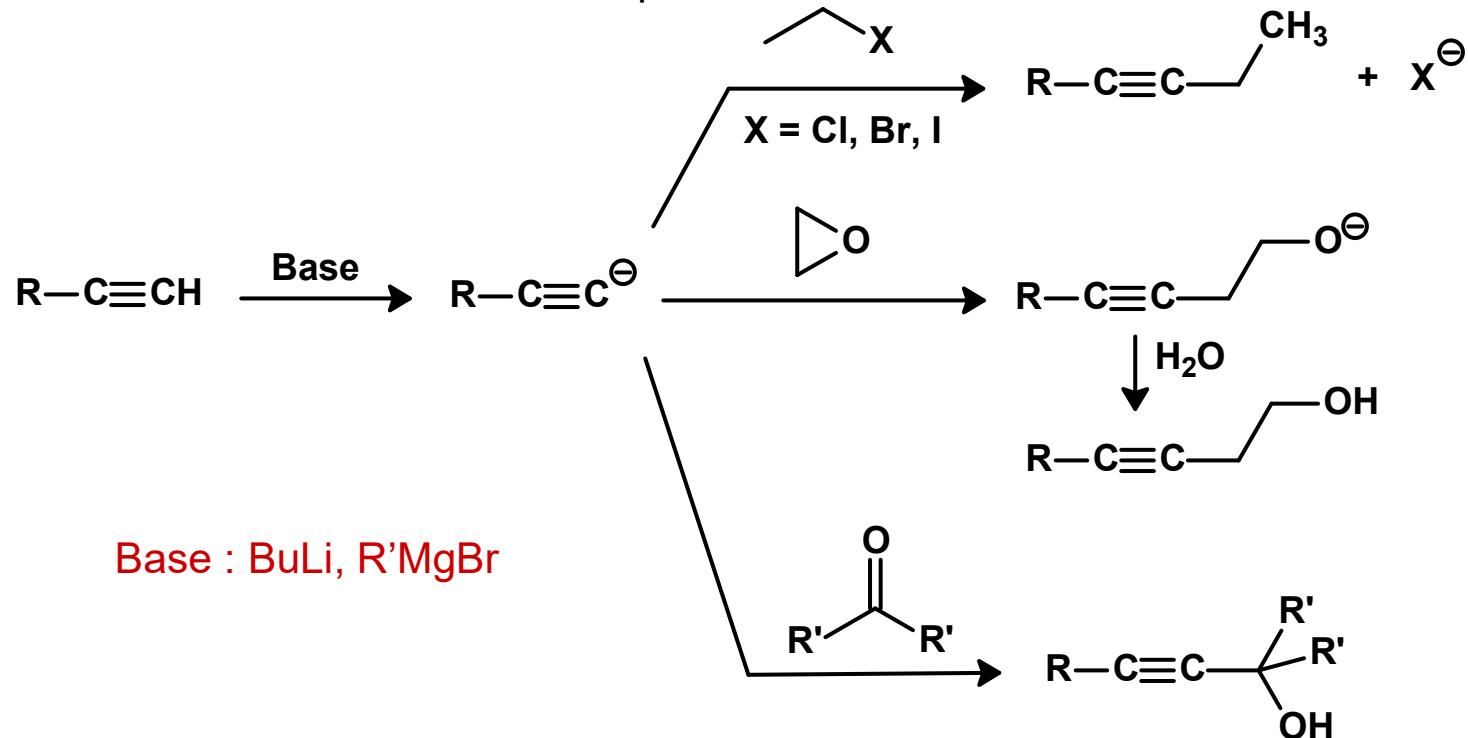


Réactivité des anions acétylures

EPFL



Addition sur des réactifs électrophiles



3) A partir des groupes carbonyles (voir cours de 2^{ème} année)

4.2.3 Chimie des alcynes

Réactions avec les alcynes

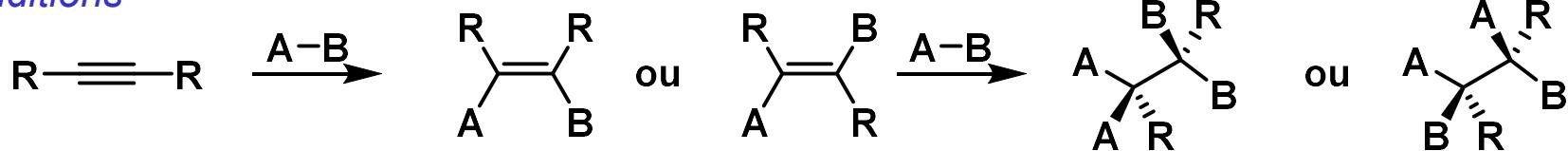
Bibliography:

- Vollhardt 6th ed., Ch. 13

Réactivité des 2 liaisons π

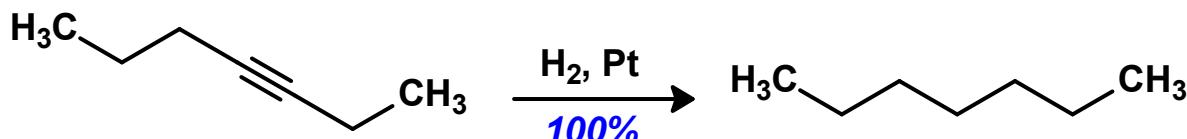
EPFL

Additions



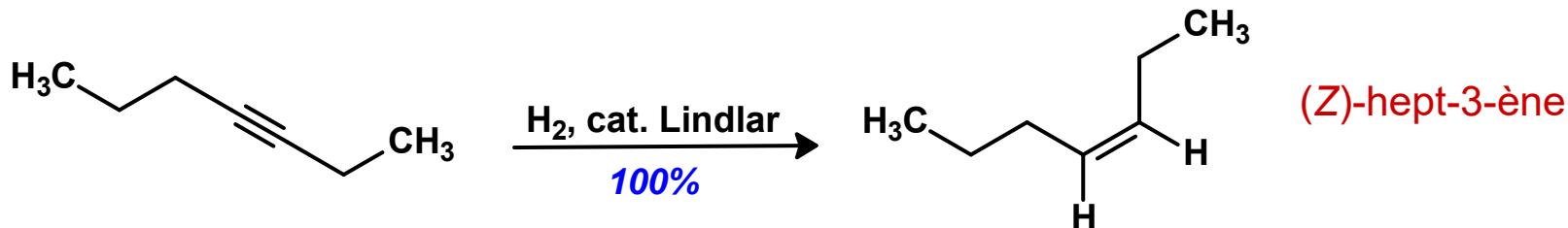
Hydrogénéation des alcynes

mêmes conditions que pour les alcènes  réduction complète



Réduction partielle

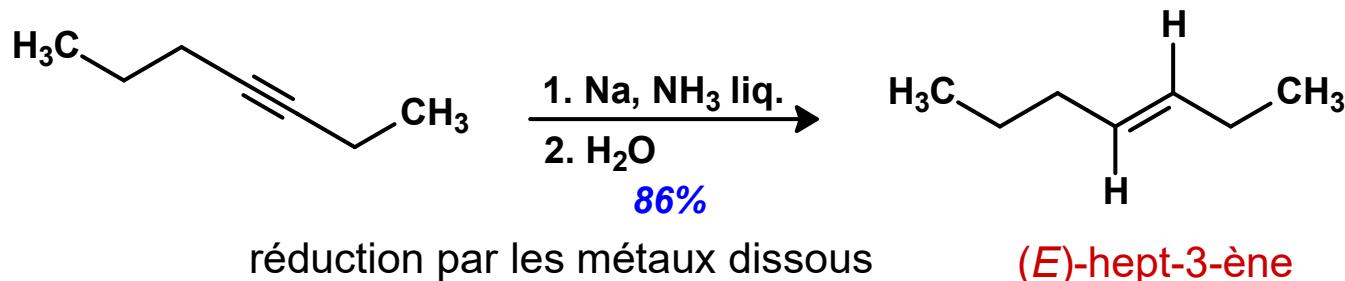
Utilisation d'un catalyseur métallique modifié : possibilité de s'arrêter au stade de l'alcène



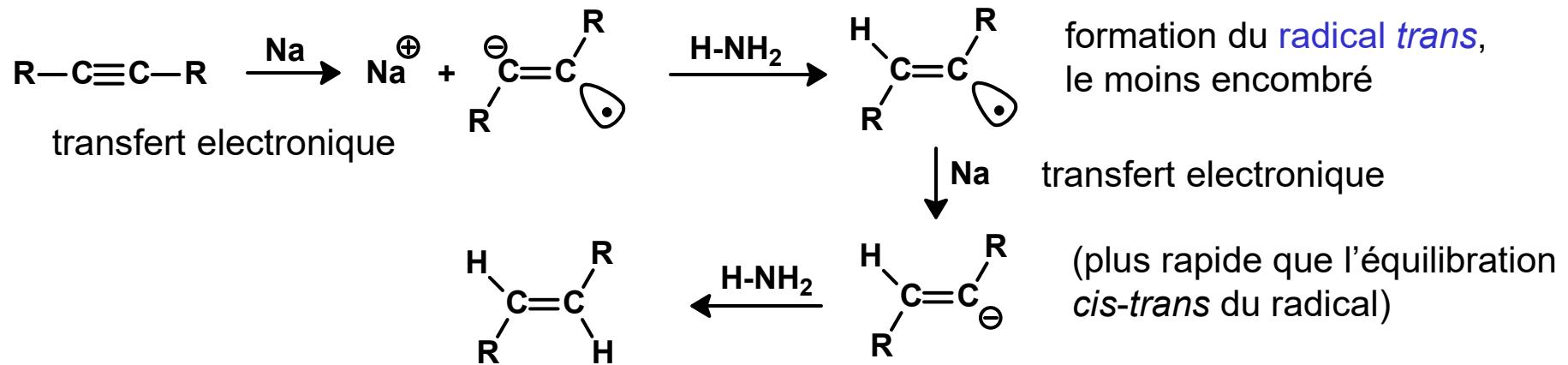
Catalyseur de Lindlar : 5% de Pd précipité sur du carbonate de calcium et traité par de la quinoline et de l'acétate de plomb  le palladium est désactivé

Hydrogénéation des alcynes

Est-il possible d'obtenir l'alcène intermédiaire avec la **configuration *E*** ?



Mécanisme

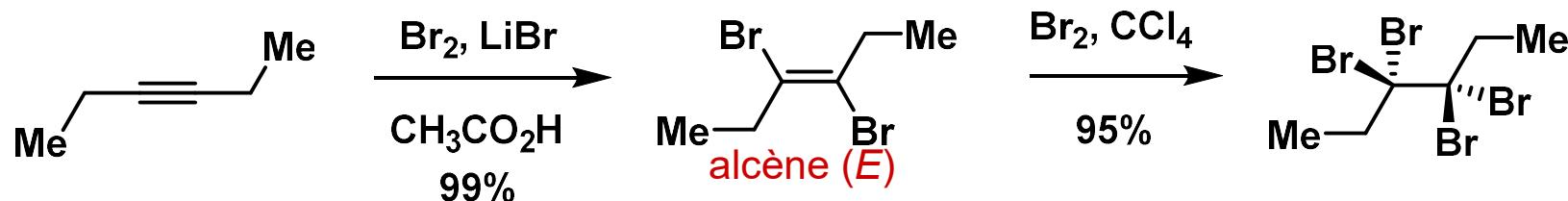


Additions électrophiles sur les alcynes

EPFL

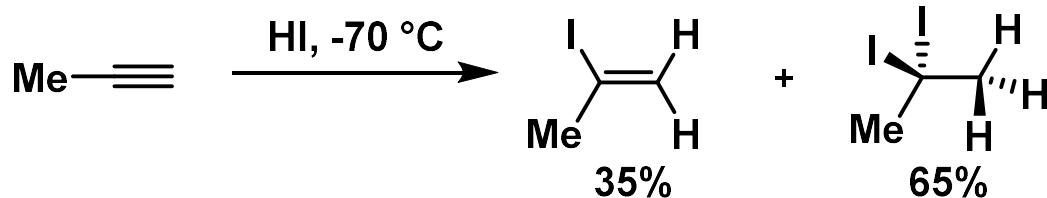
Halogénéation

→ possibilité de s'arrêter au stade du dihalogénoalcène

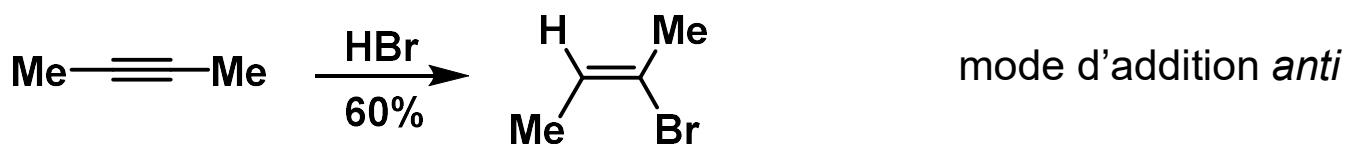


Addition d'acides de type HX

→ très difficile de s'arrêter à l'addition d'une seule molécule de HX sur les alcynes terminaux.



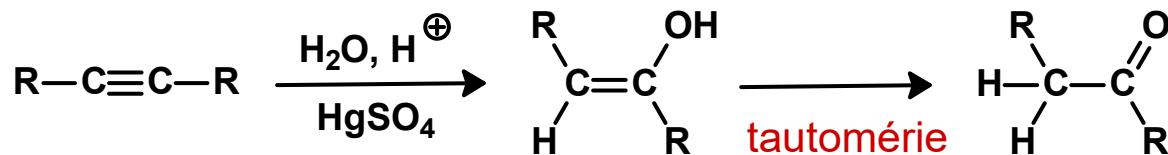
La **régiosélectivité** suit la règle de Markovnikov : formation du cation le plus substitué.



mode d'addition *anti*

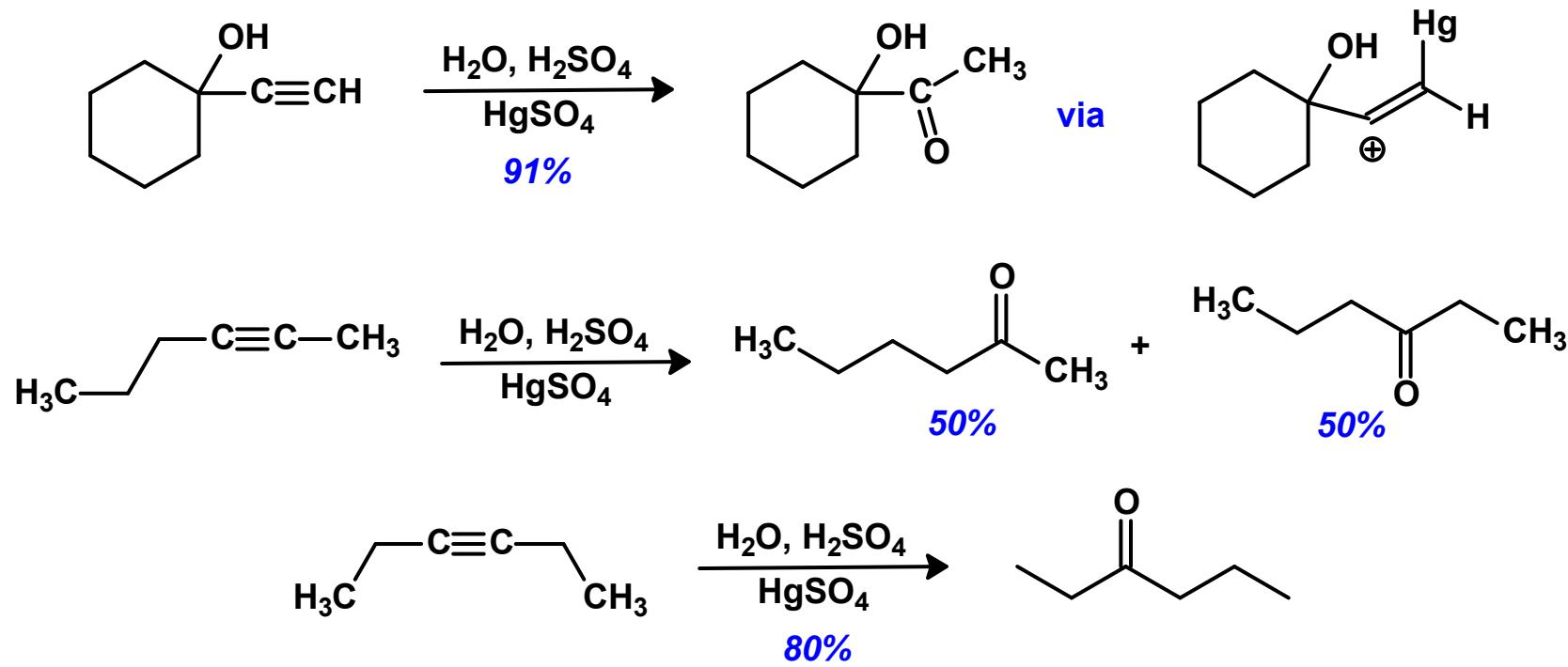
Hydratation des alcynes

Schéma général



réaction catalysée par un acide et des ions Hg(II) (ou Au(I): moins toxique mais plus cher)

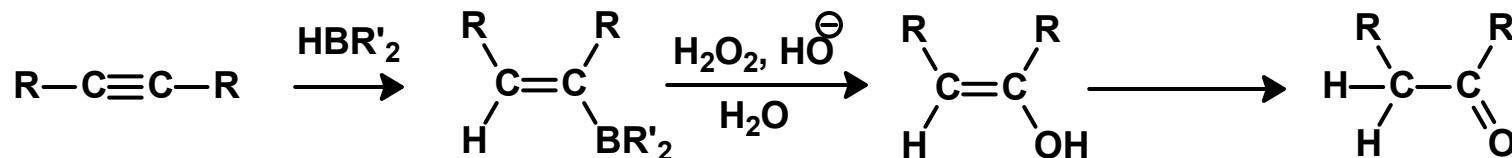
- L'hydratation suit la règle de Markovnikov : les alcynes terminaux donnent des methyl cétones
- Les alcynes non symétriques conduisent à un mélange de cétones



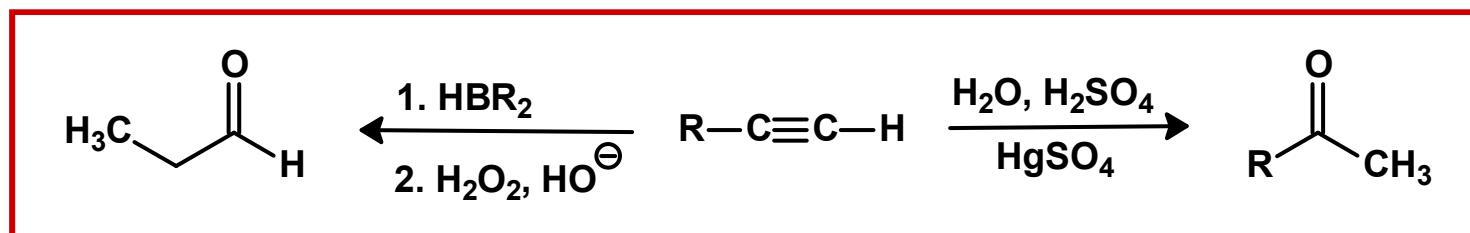
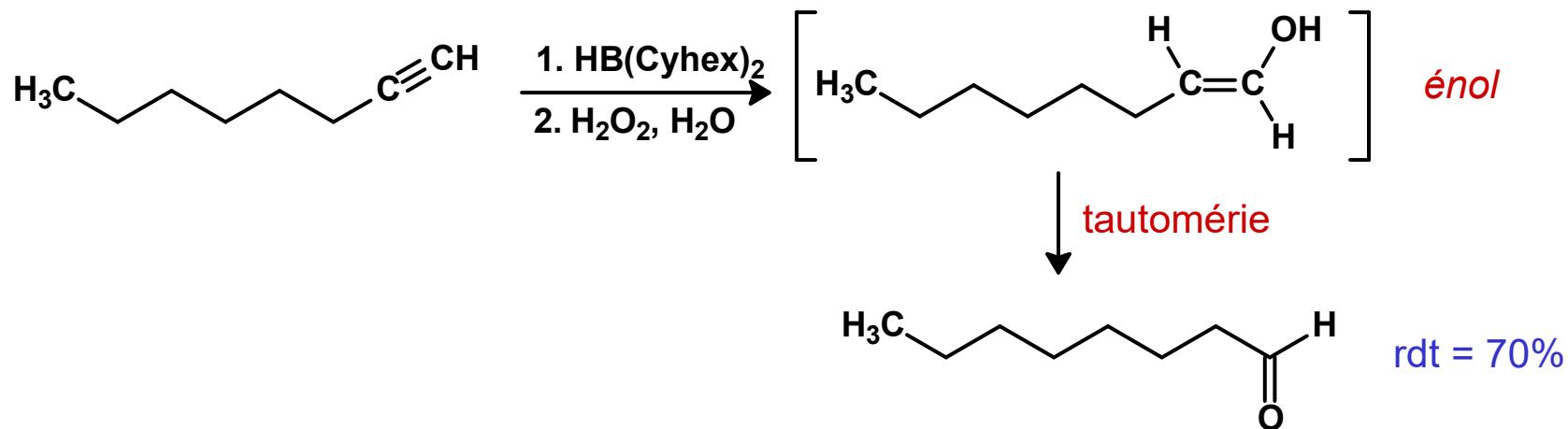
Hydroboration des alcynes

EPFL

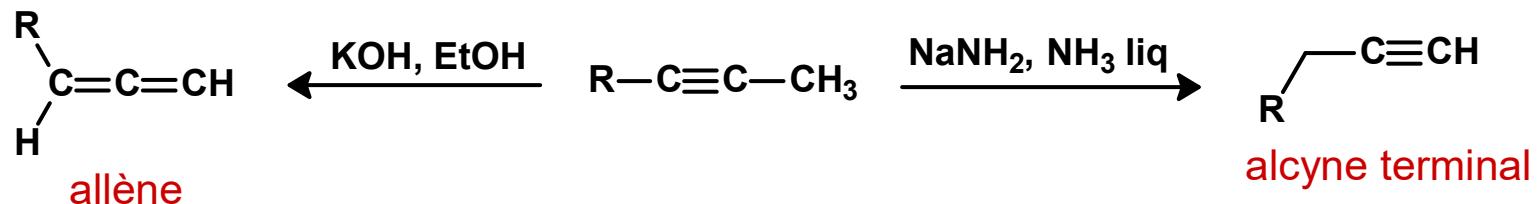
Schéma général



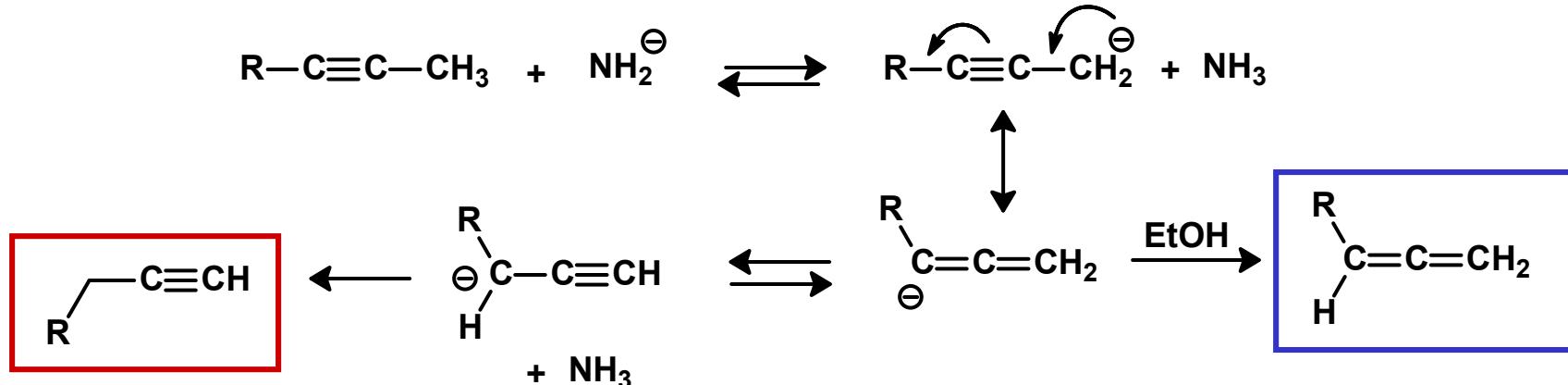
Dans le cas des alcynes terminaux, l'addition conduit au produit **anti-Markovnikov**

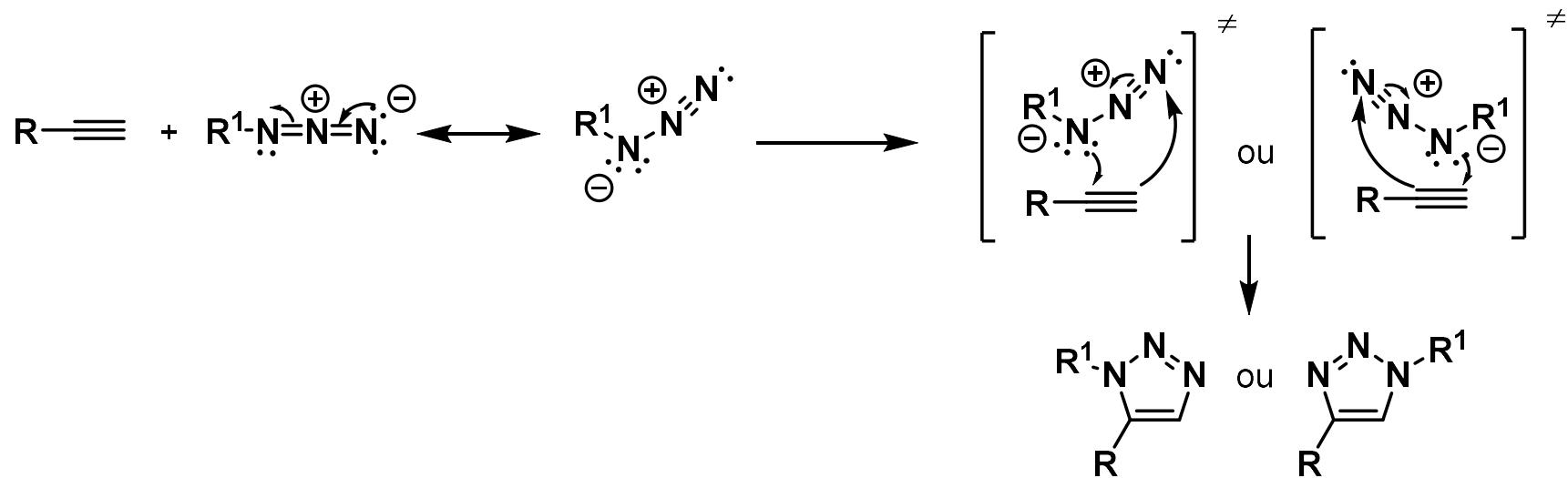


Isomérisation d'alcynes disubstitués



Mécanisme





Les cycloadditions [3,2] des alcynes avec les azoture sont similaires à la réaction de l'ozone avec les alcènes et ont été découvertes par Huisgen. Ces réactions étaient peu pratiques, car elles étaient lentes et donnaient un mélange de produits.

Dans les années 2000, Sharpless et Meldal ont montré que la réaction pouvait être accélérée par un catalyseur de cuivre pour donner un seul produit. Depuis lors, cette réaction est très fréquemment utilisée pour la synthèse de matériaux hybrides ou de bioconjugués.

4. 3 Composés aromatiques

Courte introduction

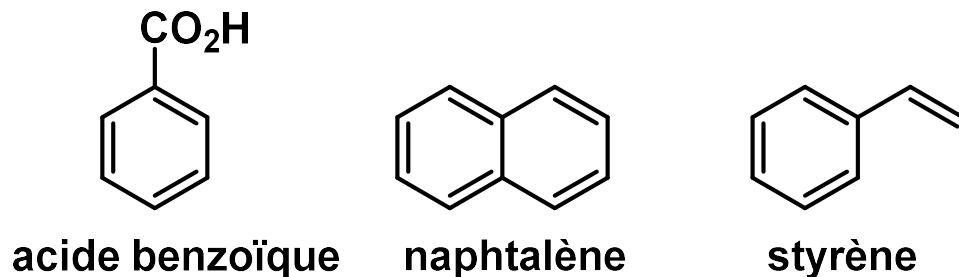
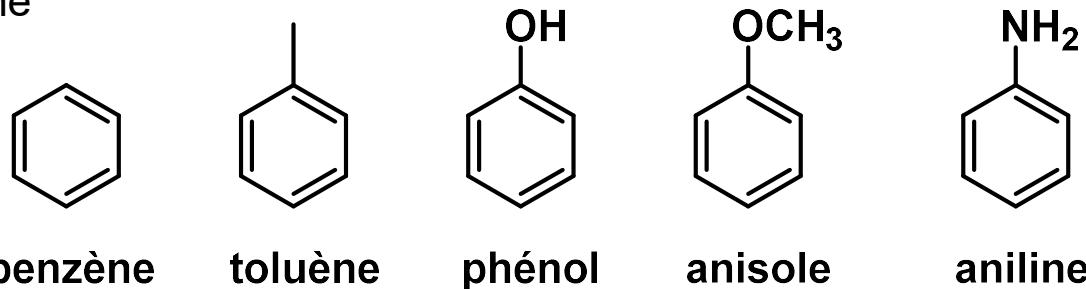
(cours complet du prof. Cramer en 3^{ème} année)

Bibliographie:

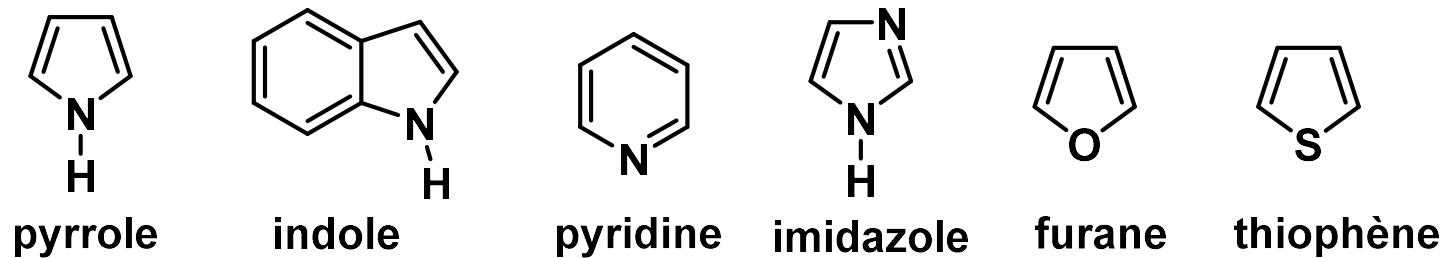
- Vollhardt 6th ed., Ch. 15-16, 25
- Clayden, Ch. 22, 43-44

Exemples de composés aromatiques

Dérivés du benzène

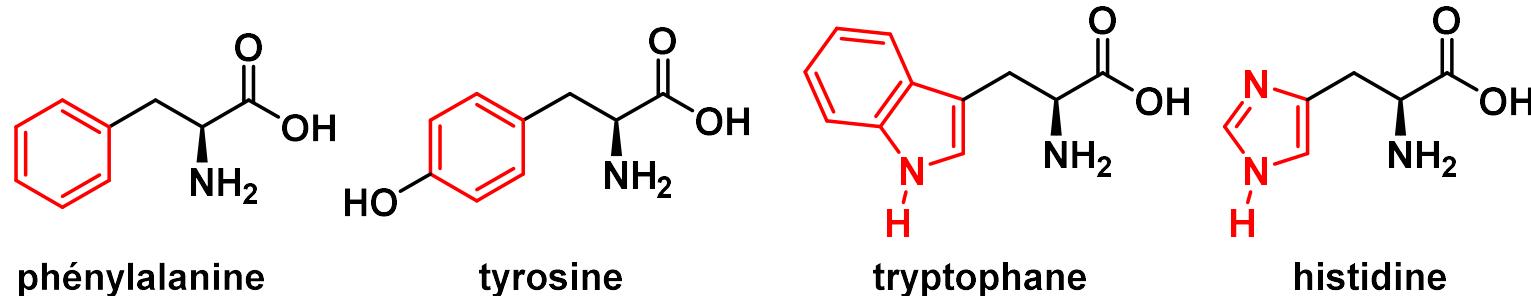


Hétérocycles

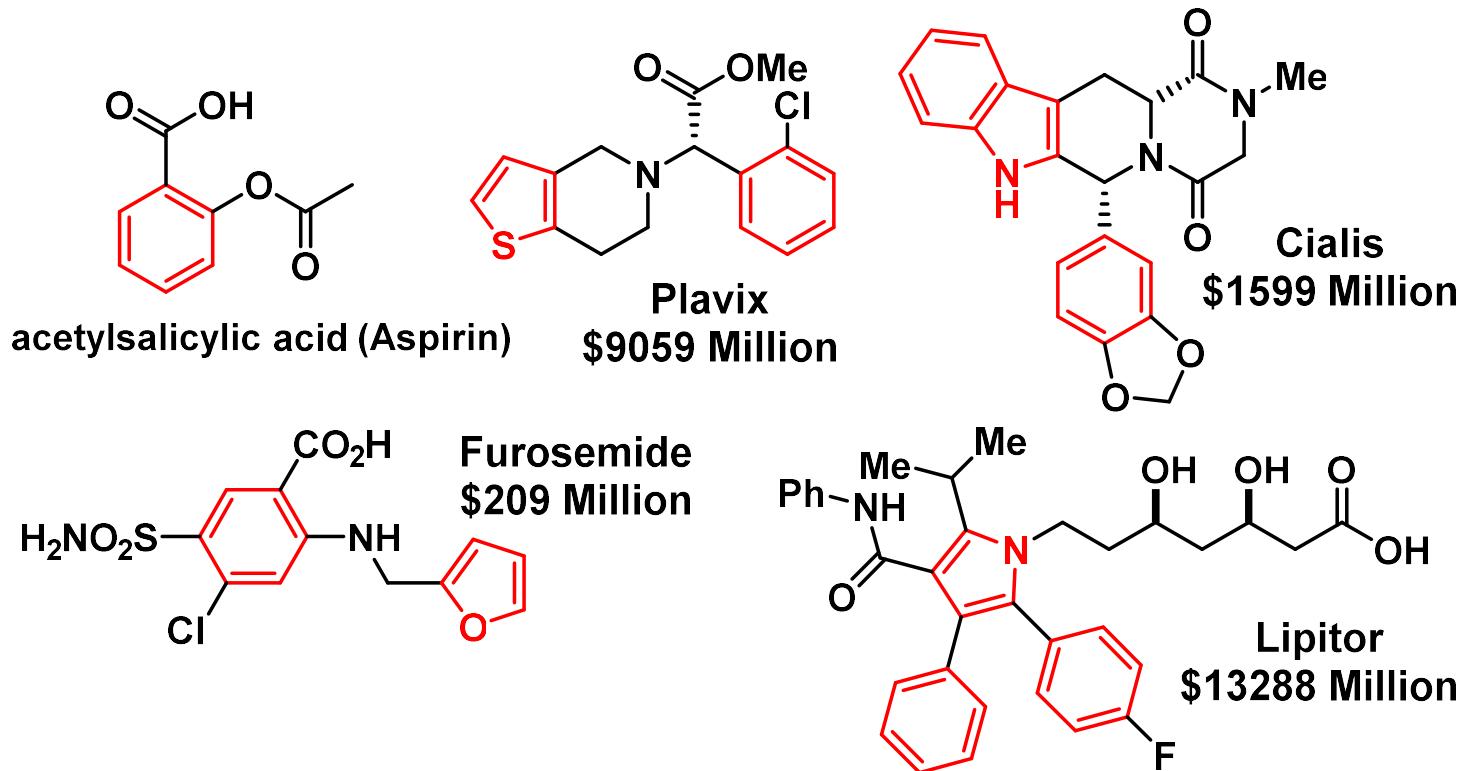


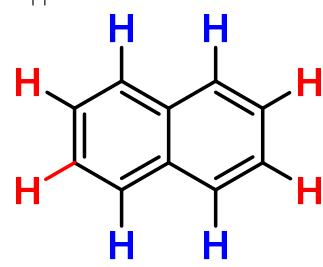
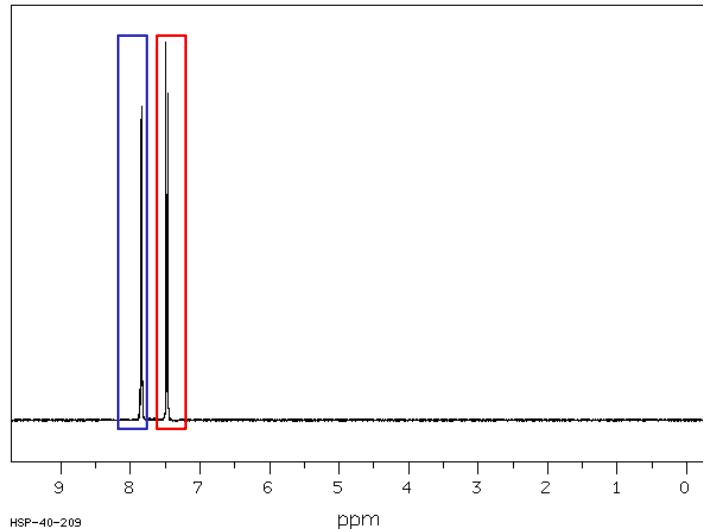
Importance des composés aromatiques

Acides aminés naturels

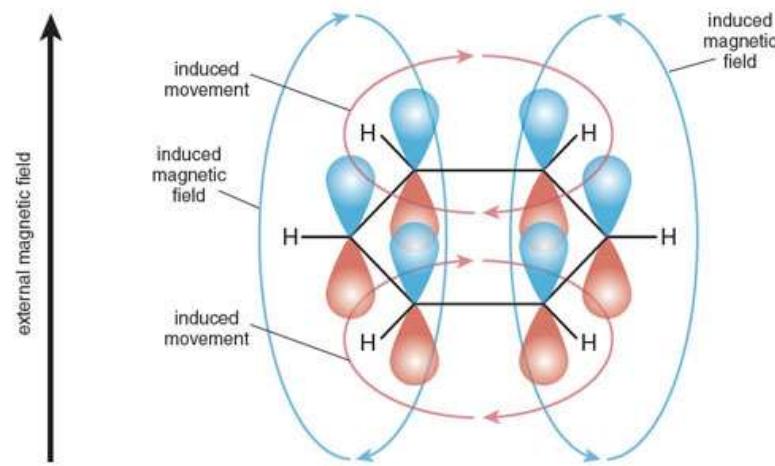
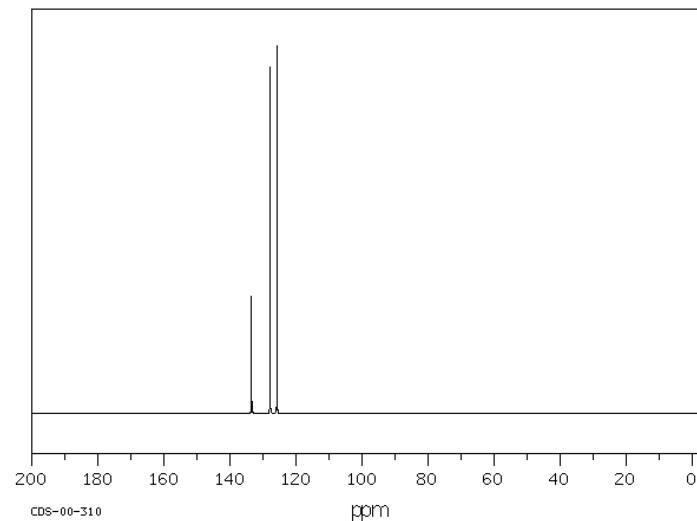


Médicaments

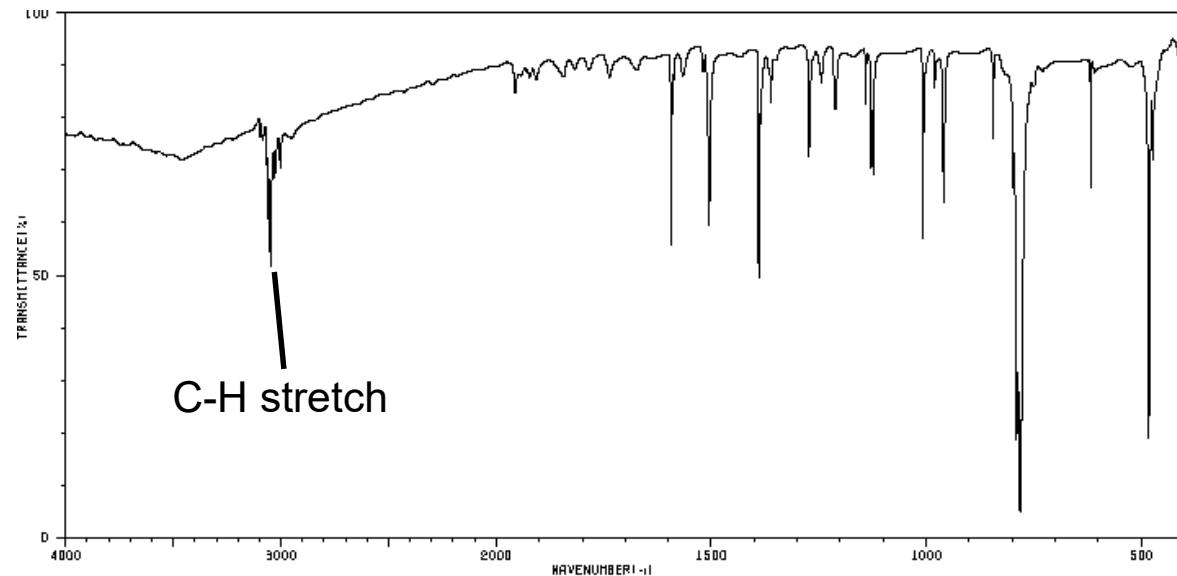


¹H-RMN

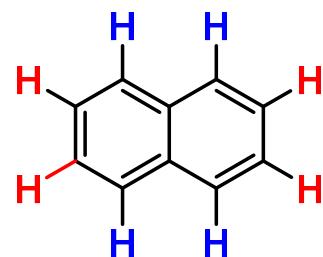
Comme pour les oléfines, les composés aromatiques ont des signaux fortement déblindés (entre 6 et 8 ppm pour les protons et 110 et 160 ppm pour le carbones)

¹³C-RMN

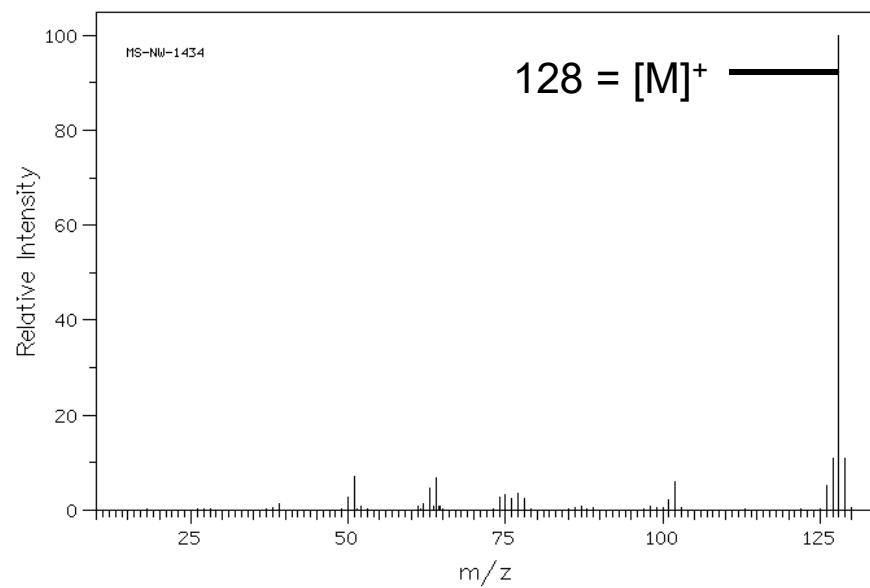
Spectres des composés aromatiques



Les spectres IR sont similaires à ceux des alcènes

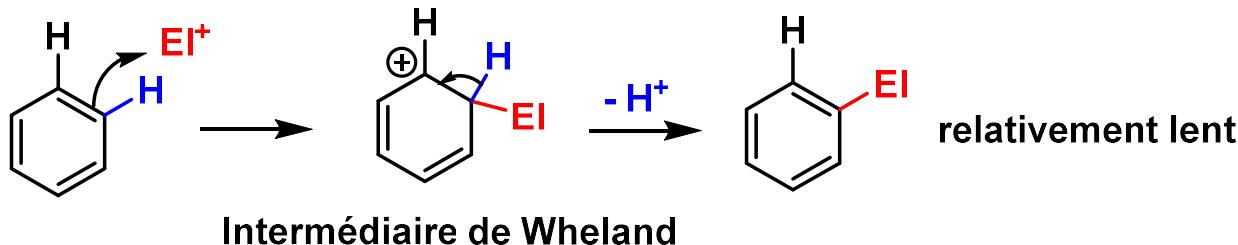


À cause de la stabilité du composé aromatique, seulement peu de fragments sont visibles en masse

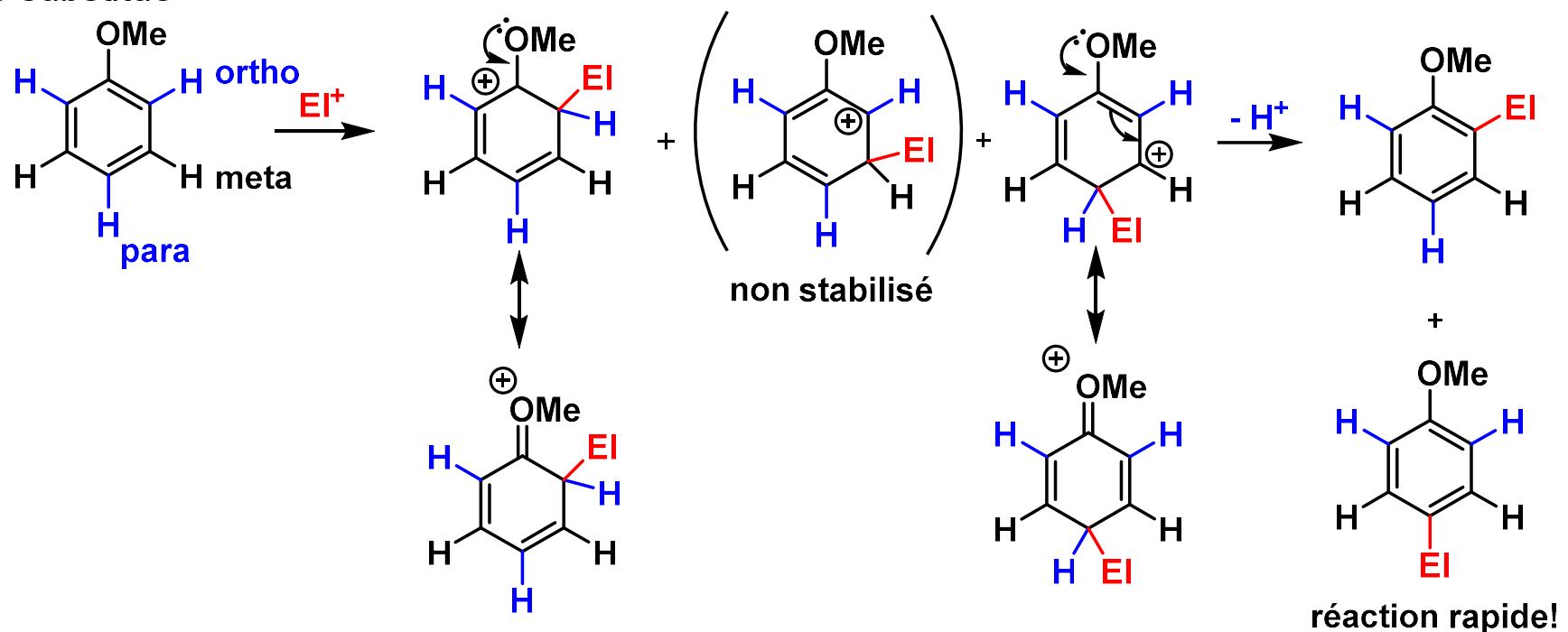


Substitution aromatique électrophile

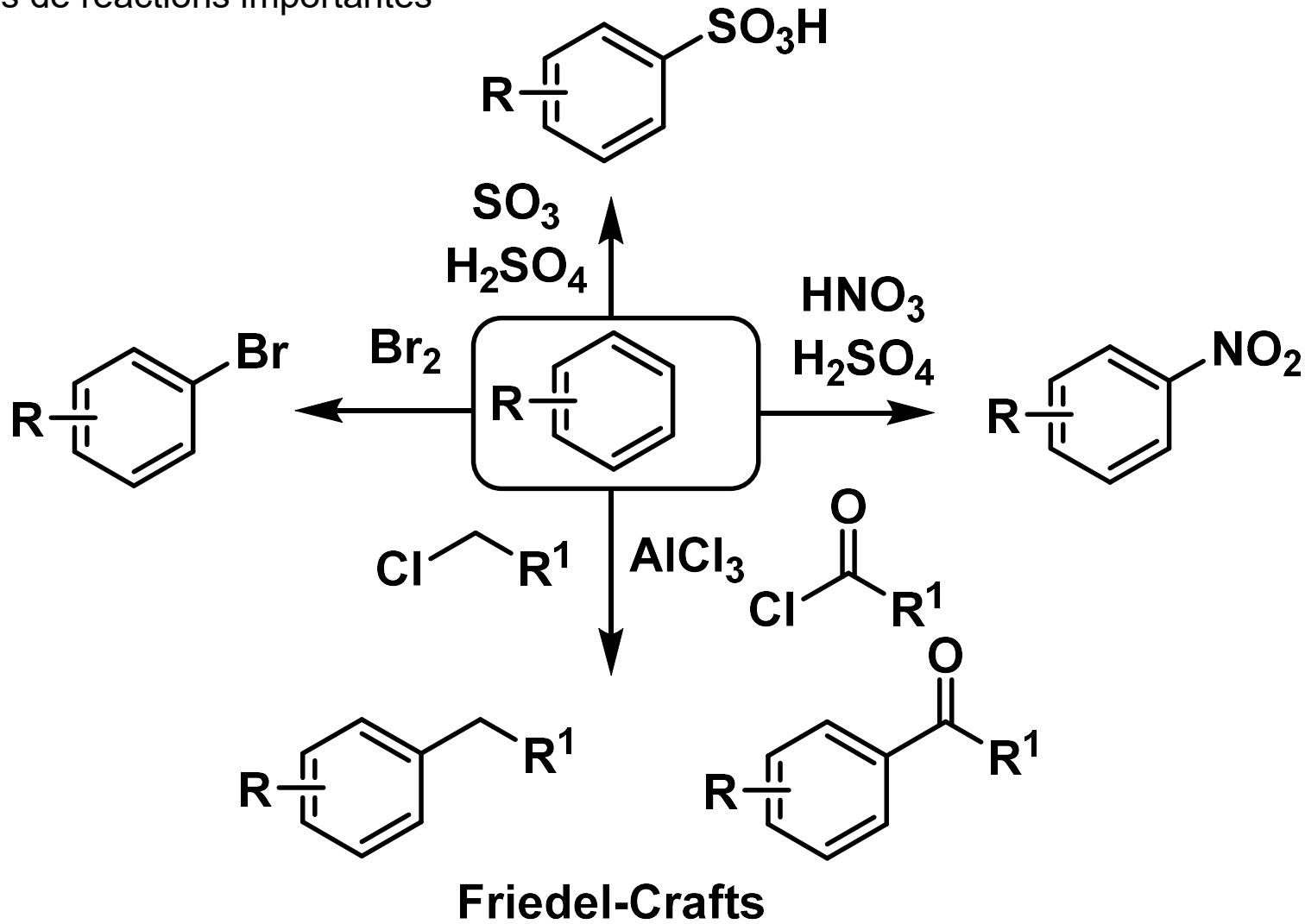
Benzène



Benzène substitué



Exemples de réactions importantes

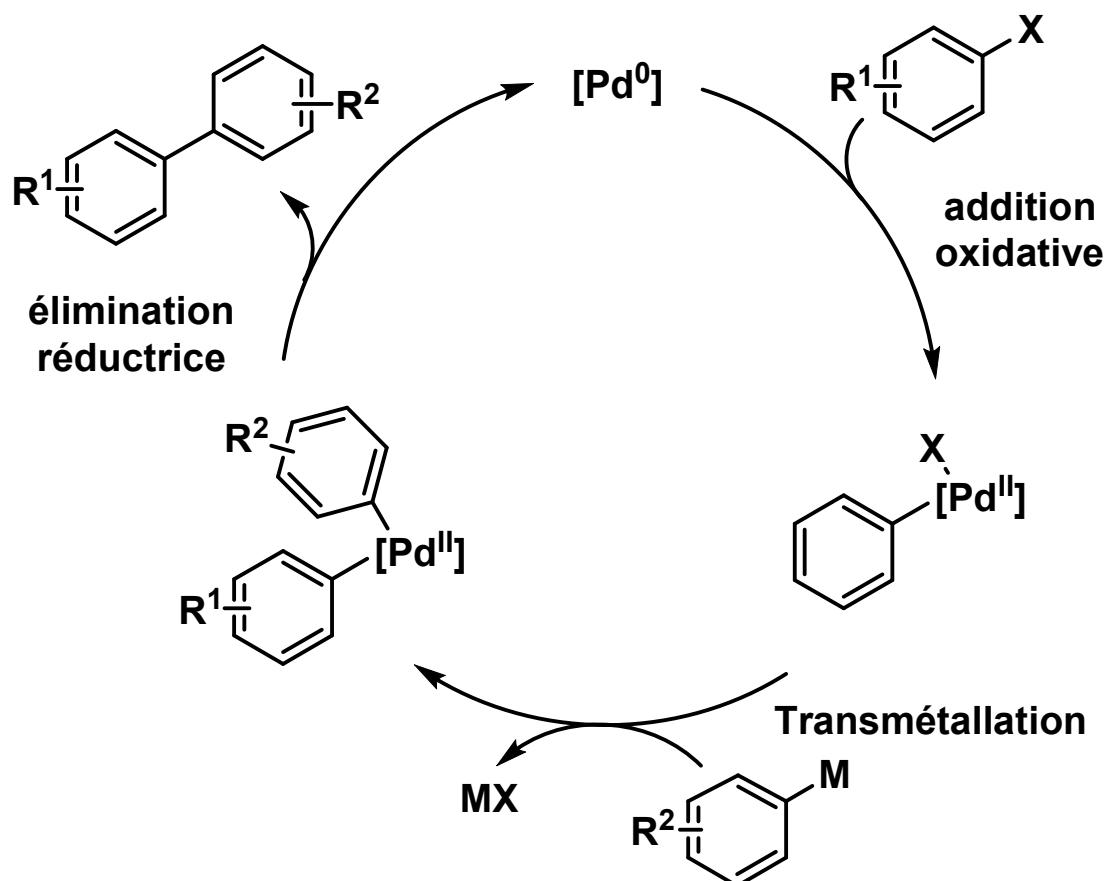


Friedel-Crafts

Couplage croisé pour modifier les composés aromatiques

EPFL

Le couplage croisé (cross-coupling) catalysé par des métaux est de nos jours une des méthodes les plus utilisées pour modifier les composés aromatiques, car elle est très douce.



Catalyseur: Le palladium domine, mais une recherche intense essaie de le remplacer par des métaux moins chers/toxiques (Ni, Fe,...). Les [] indique que d'autres substituants (les ligands) se trouvent également sur le palladium (voir cours de chimie inorganique de 2^{ème} année)

$X = I, Br, Cl, \dots$

$M = B, Mg, Sn, Si, \dots$

R^1, R^2 : de très nombreux substituants sur les différentes positions peuvent être utilisés

1. Nomenclature des alcènes et des alcynes
2. Systèmes d'orbitales pi
3. Stabilité des carbocations (hyperconjugaison, délocalisation, résonance)
4. Réactions de migration sur les carbocations
5. Additions en milieu acide suivant Markovnikov sur les alcènes
6. Additions radicalaires anti-Markovnikov sur les alcènes
7. Halogénations des alcènes et mécanisme par cycle à 3
8. Réductions des alcènes: hydrogénéation et hydroboration
9. Oxydation des alcènes: époxydation, dihydroxylation, ozonolyse
10. Déprotonation des alcynes, réarrangements et additions sur les électrophiles
11. Réduction et hydroboration des alcynes
12. Hydratation des alcynes
13. Cycloaddition des alcynes avec les azotures
14. Réactions de substitution aromatique électrophile et couplages croisés sur les composés aromatiques