

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

4. 1.1 Chimie des alcènes

Importance et Structure

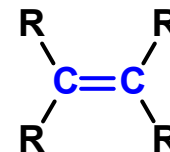
Bibliographie:

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

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'extrémité 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 :

$H_2C=CH-$
éthényl = **vinyl**

$H_2C=CH-CH_2-$
2-propényl = **allyl**

$H_2C=$
méthylène

Anciennes Règles

On choisi la chaine avec le plus d'insaturations. Pour déterminer le nombre d'insaturations, les doubles et les triples liaisons ont la même valeur. Si 2 chaines 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 chaine principale est celle qui contient le plus d'atomes. Si 2 chaines 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 chaine ou les substituants qui viennent d'abord qui est prioritaire.

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

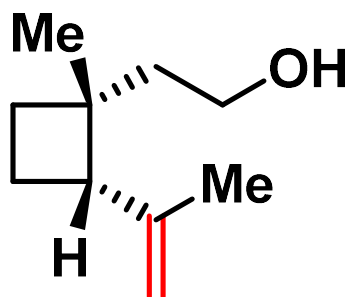
Nouvelles Règles

La chaine principale est celle qui est cyclique, ensuite celle qui contient le plus d'atomes. Si une décision ne peut toujours pas être prise, on choisi la chaine avec le plus d'insaturations. Pour déterminer le nombre d'insaturations, les doubles et les triples liaisons ont la même valeur. Si 2 chaines 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.

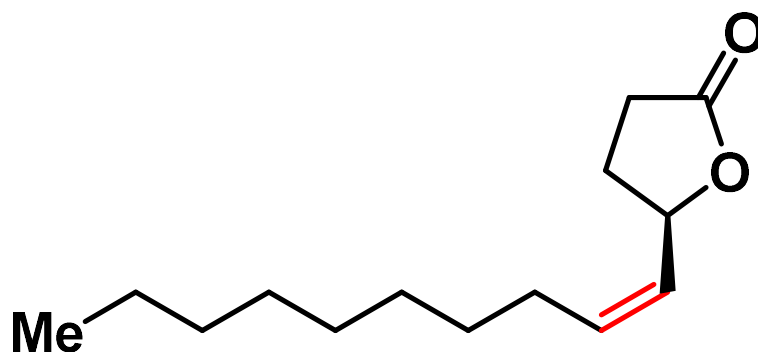
Si une décision ne peut toujours pas être prise, la chaine qui a le plus de substituants sans priorité (carbone et halogènes) est prioritaire. Si le nombre de substituants est identique, c'est la chaine ou les substituants viennent d'abord qui est prioritaire.

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

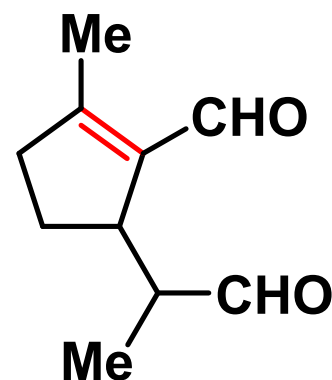
Les phéromones d'insectes : substances chimiques utilisées par l'organisme vivant pour des processus de communication variés. L'activité spécifique des phéromones dépend de la configuration *Z* ou *E* des doubles liaisons, de la configuration absolue des stéréocentres et de la composition des mélanges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



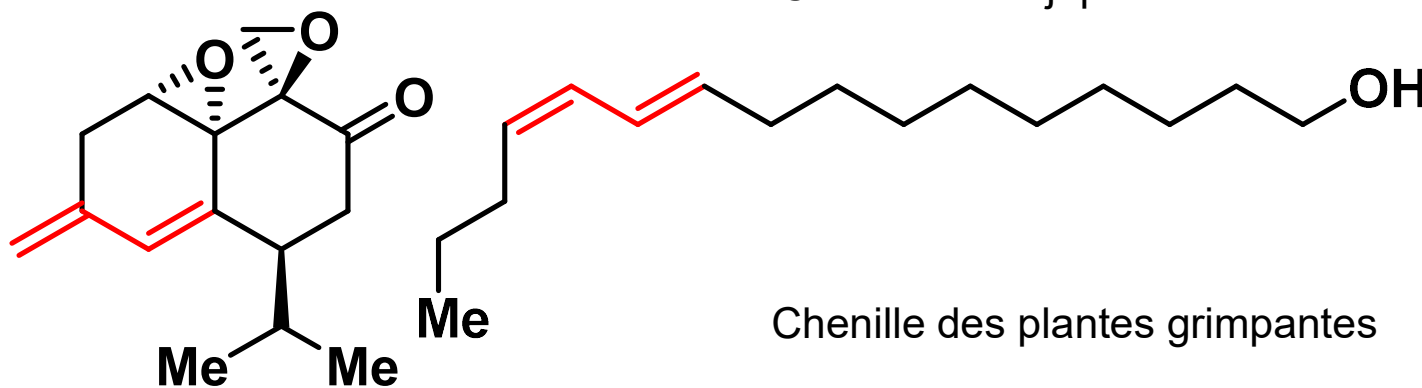
Anthronome mâle
du cotonnier



Coccinelle du japon



Phéromone de défense
(larves de coccinelle)

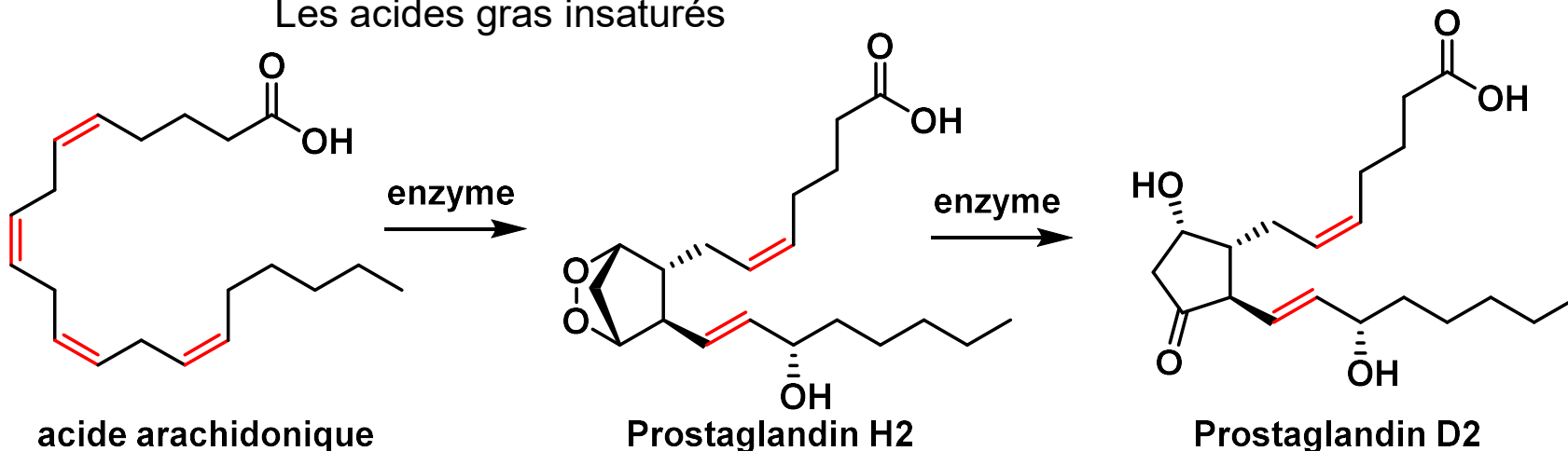


Chenille des plantes grimpantes

Blatte américaine

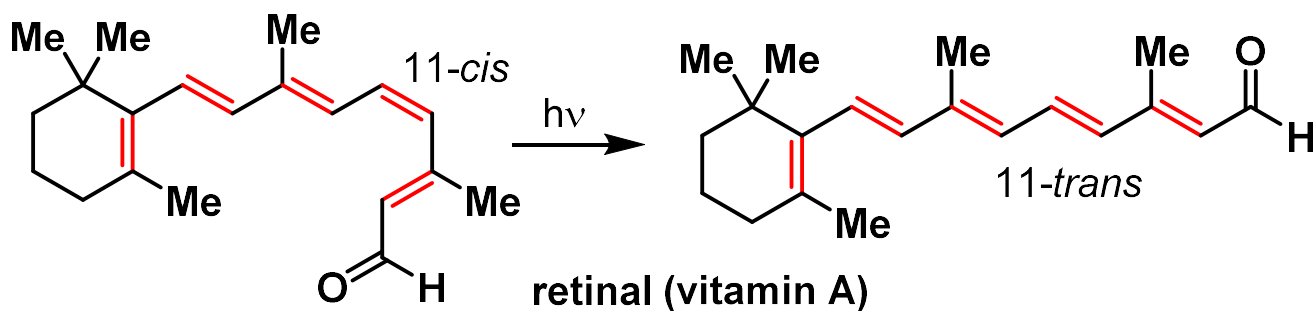


Les acides gras insaturés

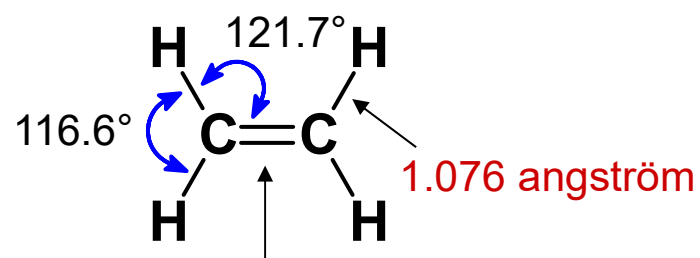


Les acides gras insaturés sont souvent des précurseurs de signaux moléculaires (hormones). Par exemple, l'acide arachidonique (oméga 6) est converti par une enzyme en prostaglandine H2, qui régule la dilatation des vaisseaux sanguins et l'aggrégation des plaquettes. L'aspirine a été proposée d'inhiber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

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

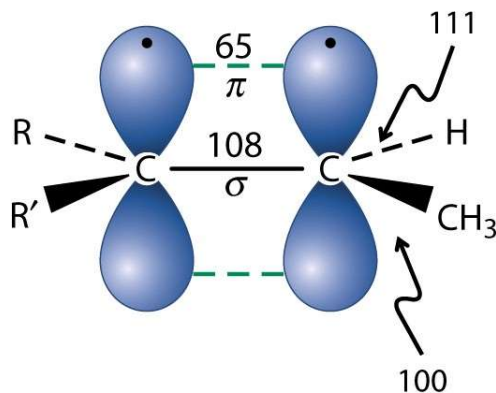


Le cas de l'éthène

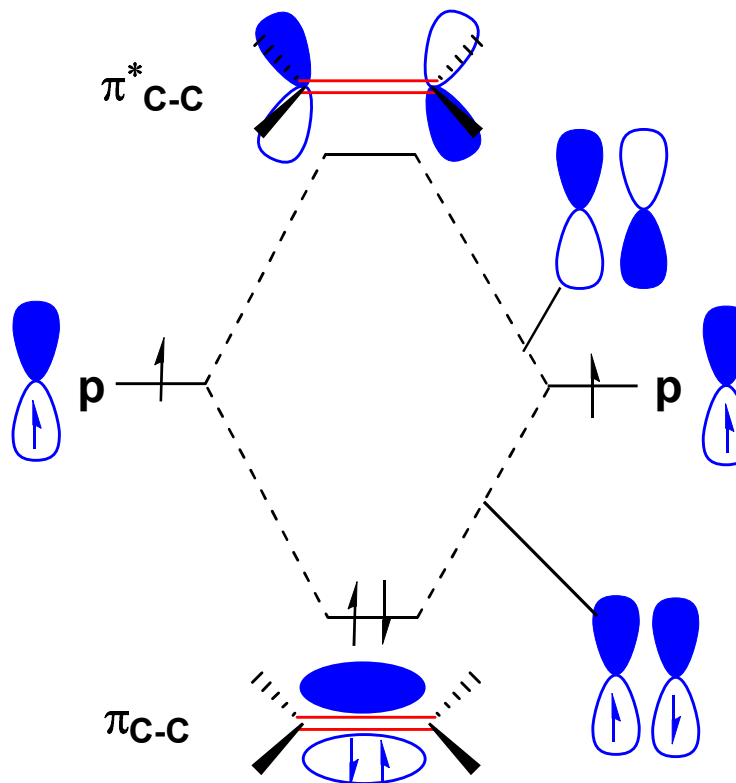


molécule plane avec
2 C trigonaux d'hybridation sp^2

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-didéutéroéthène : **65 kcal/mol**
- Energie requise pour dissocier 2 fragments CH_2 = 173 kcal/mol, donc contribution σ = **108 kcal/mol**
- Les liaisons σ sont plus fortes que dans les alcanes : recouvrement avec des orbitales sp^2 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} .

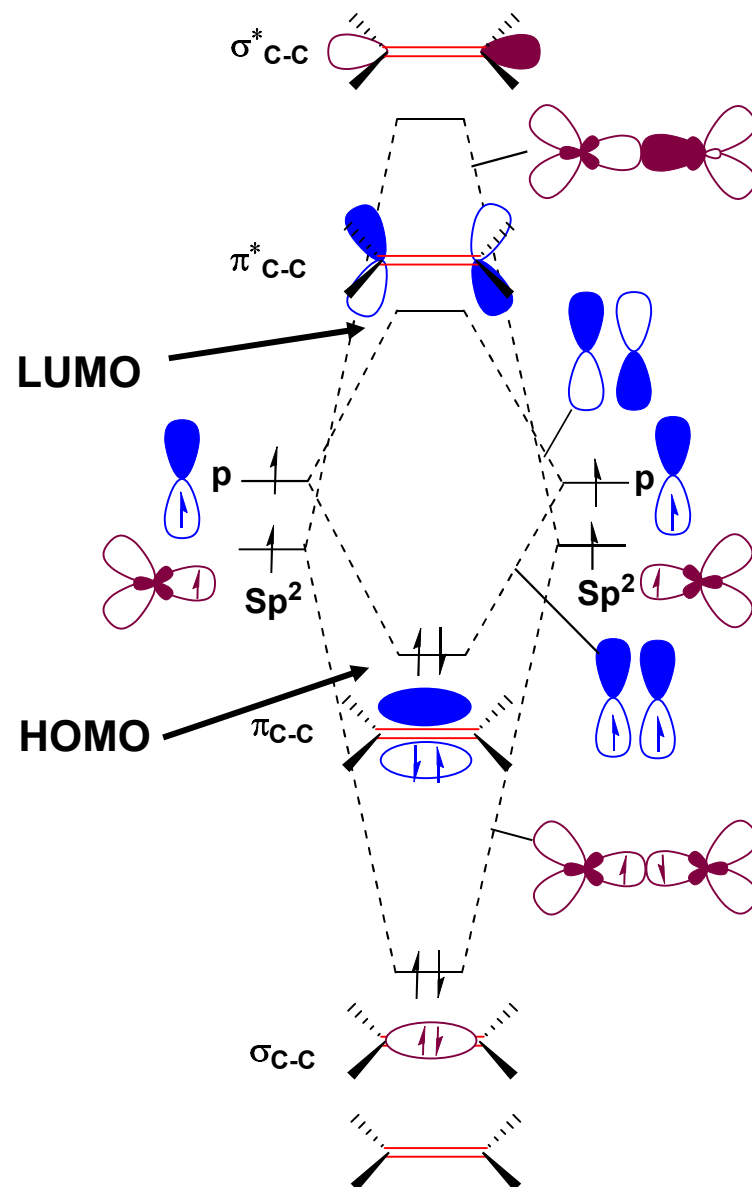
Définitions importantes:

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.



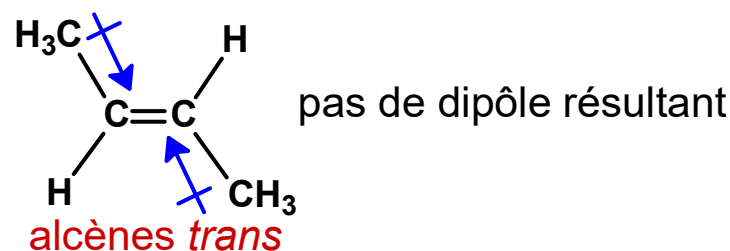
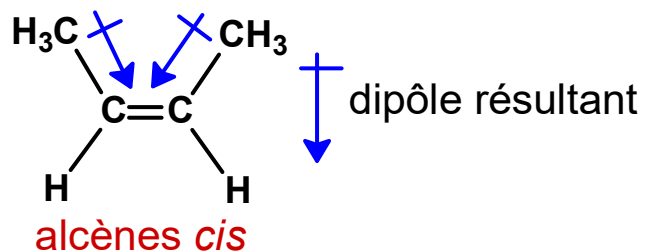
Point d'ébullition : semblable à celui des alcanes correspondants

Point de fusion :

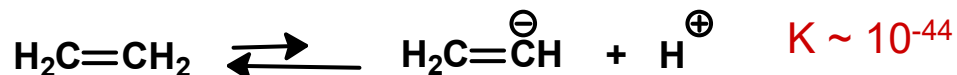
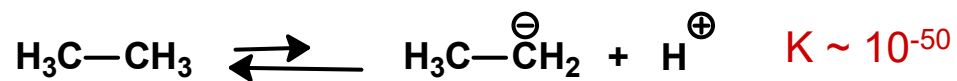
- les points de fusion des alcènes sont inférieurs à ceux des alcanes correspondants
- les double liaisons *cis* (Z) imposent une courbure en U dans la molécule, qui perturbe l'ordonnement et entraîne des PF plus faibles que pour les alcènes *trans* (E).

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

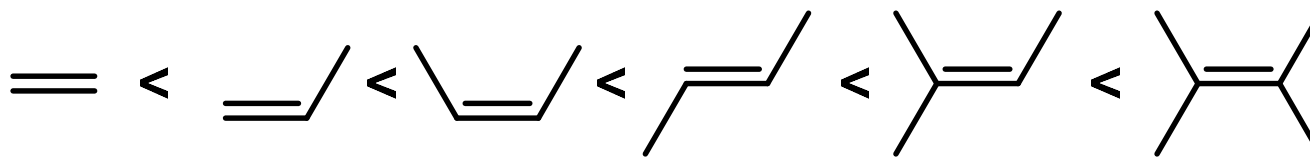


Acidité des protons éthyléniques



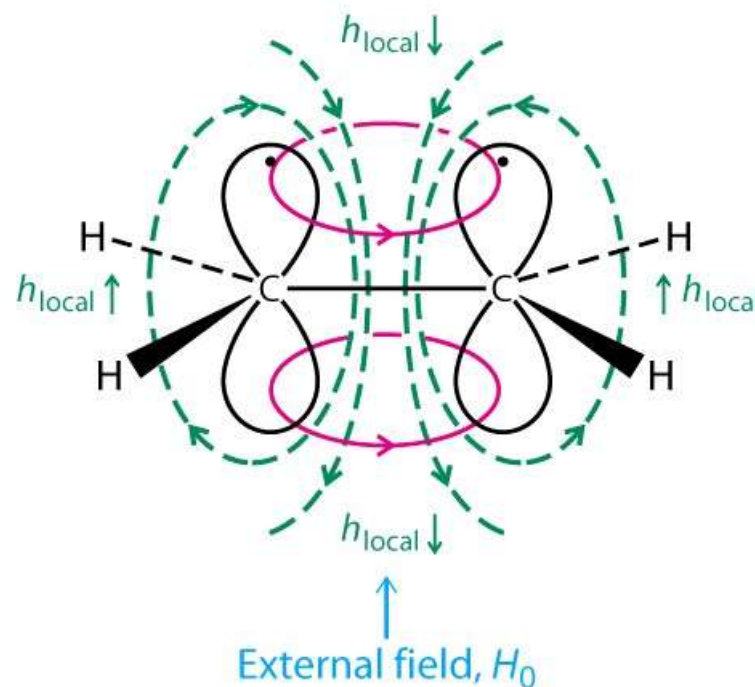
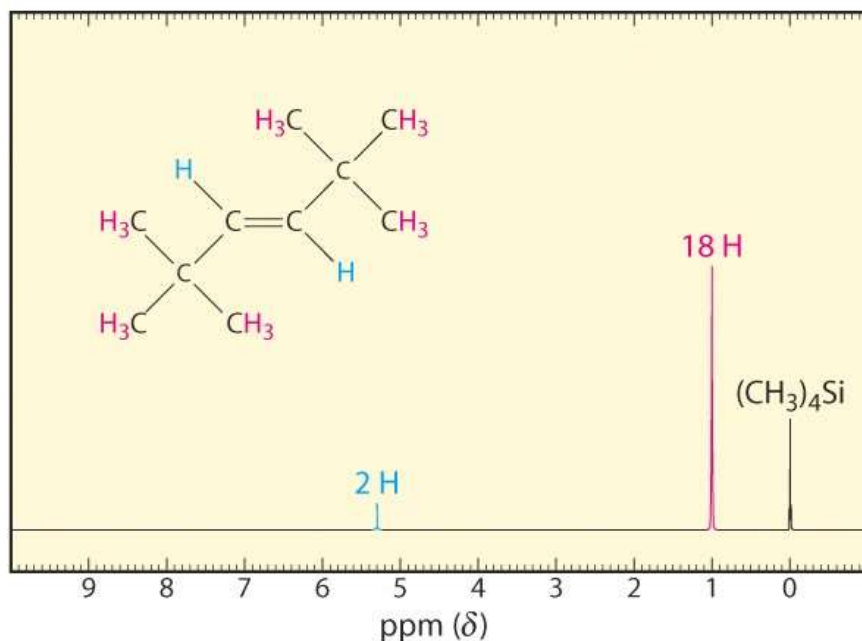
Résulte du caractère électroattracteur des carbones d'hybridation sp^2

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 \longrightarrow déblindage des signaux, entre 5 et 7 ppm

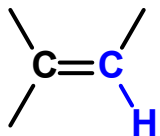


La RMN du carbone 13 montre également un déblindage fort des signaux : entre 120 et 150 ppm.

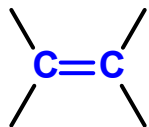
Spectroscopie infra-rouge

Modes de vibration : élongation et déformation angulaire

Vibrations d'élongation

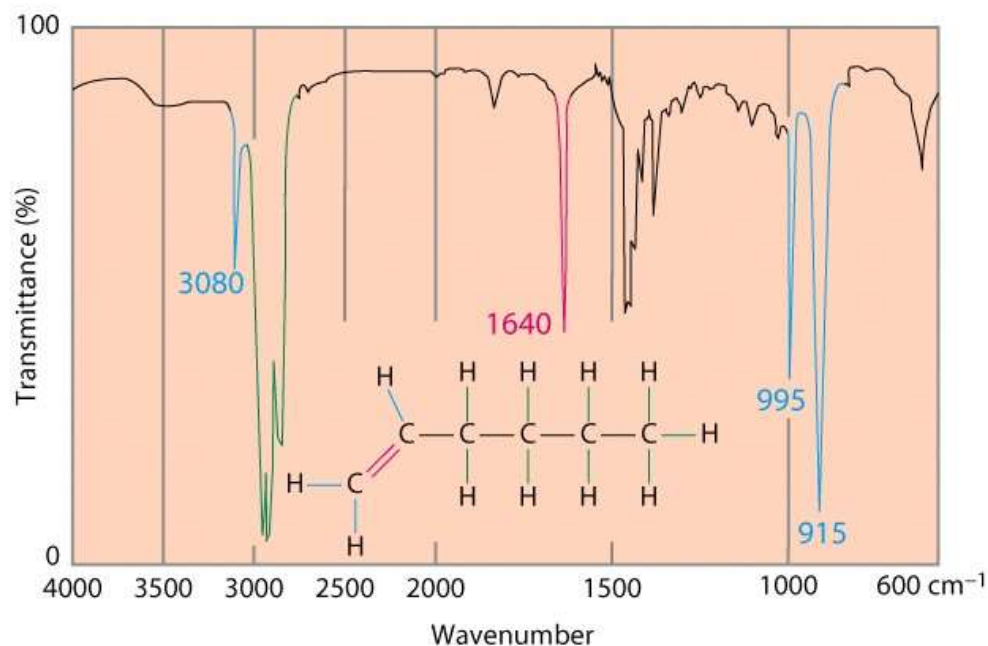


3050 – 3150 cm^{-1}

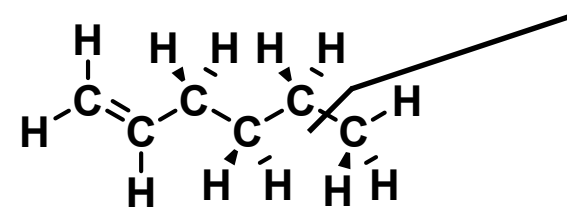
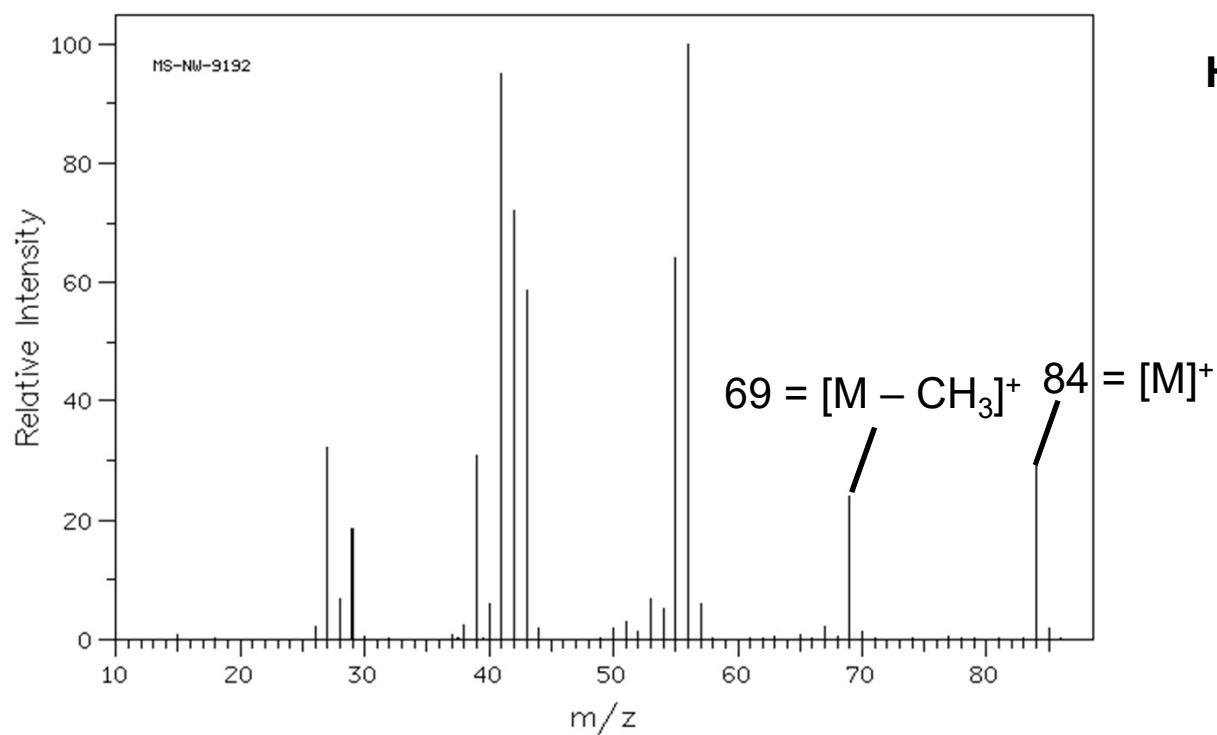


1620-1680 cm^{-1}

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



MS

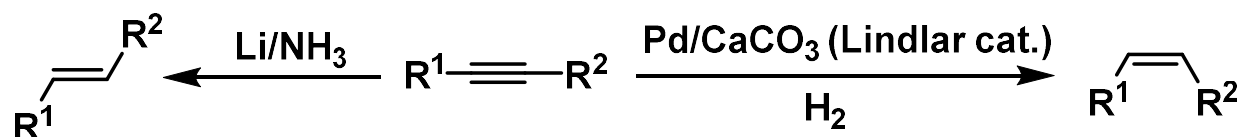


4.1.2 Chimie des alcènes

Synthèse/Origine

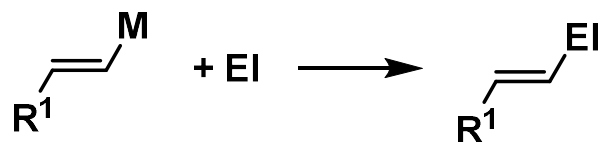
1) Directement du pétrole ou par cracking (voir Ch. 3)

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



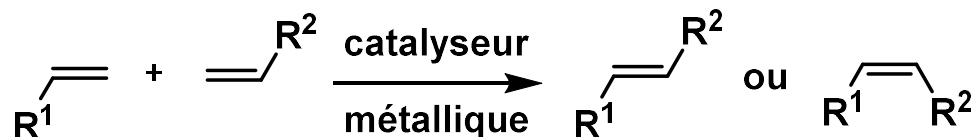
3) A partir d'autres oléfines (réactions vues en deuxième année)

Réaction de nucléophiles organométalliques
(prix Nobel Grignard en 1912)

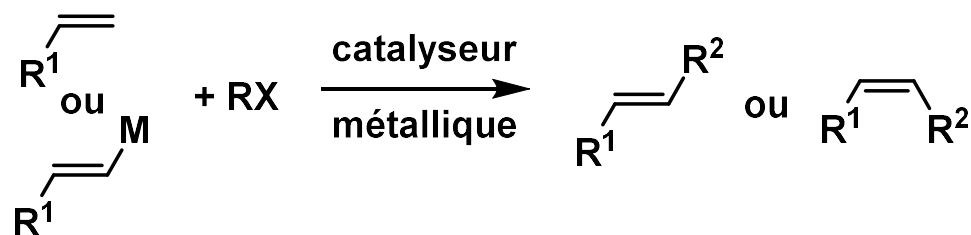


Métathèse

(prix Nobel Chauvin, Grubbs, Schrock en 2005)

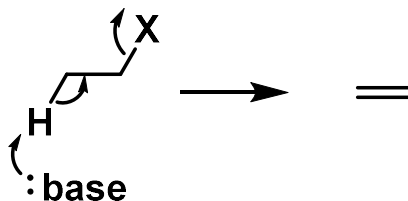


Couplage catalytique
(prix Nobel Heck, Suzuki, Negishi en 2010)



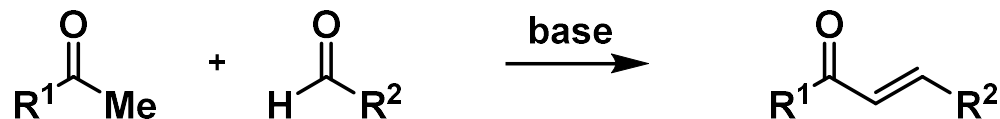
M = Li, Mg, Zn, Sn, Si, B
X = Cl, Br, I, OR

4) Par élimination (voir Ch. 5)

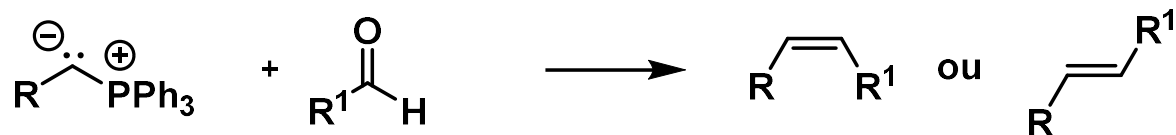


5) A partir des groupe carbonyles (cours de deuxième année)

Condensation aldolique



Réaction de Wittig (prix Nobel en 1979)



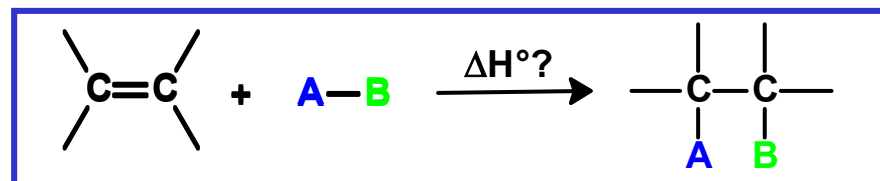
4.1.3 Chimie des alcènes

Addition sur les alcènes

Bibliography:

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

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

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

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

$\text{DH}^\circ \pi$		$\text{DH}^\circ \text{A-B}$		$\text{DH}^\circ \text{C-A}$	$\text{DH}^\circ \text{C-B}$	$\sim \Delta H^\circ$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 65	+	$\text{H}-\text{H}$ 104	\longrightarrow	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ 101 \quad 101 \end{array}$		- 33 kcal / mol
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 65	+	$\text{Br}-\text{Br}$ 46	\longrightarrow	$\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Br} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ 70 \quad 70 \end{array}$		- 29 kcal / mol

 réactions avec dégagement d'énergie

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

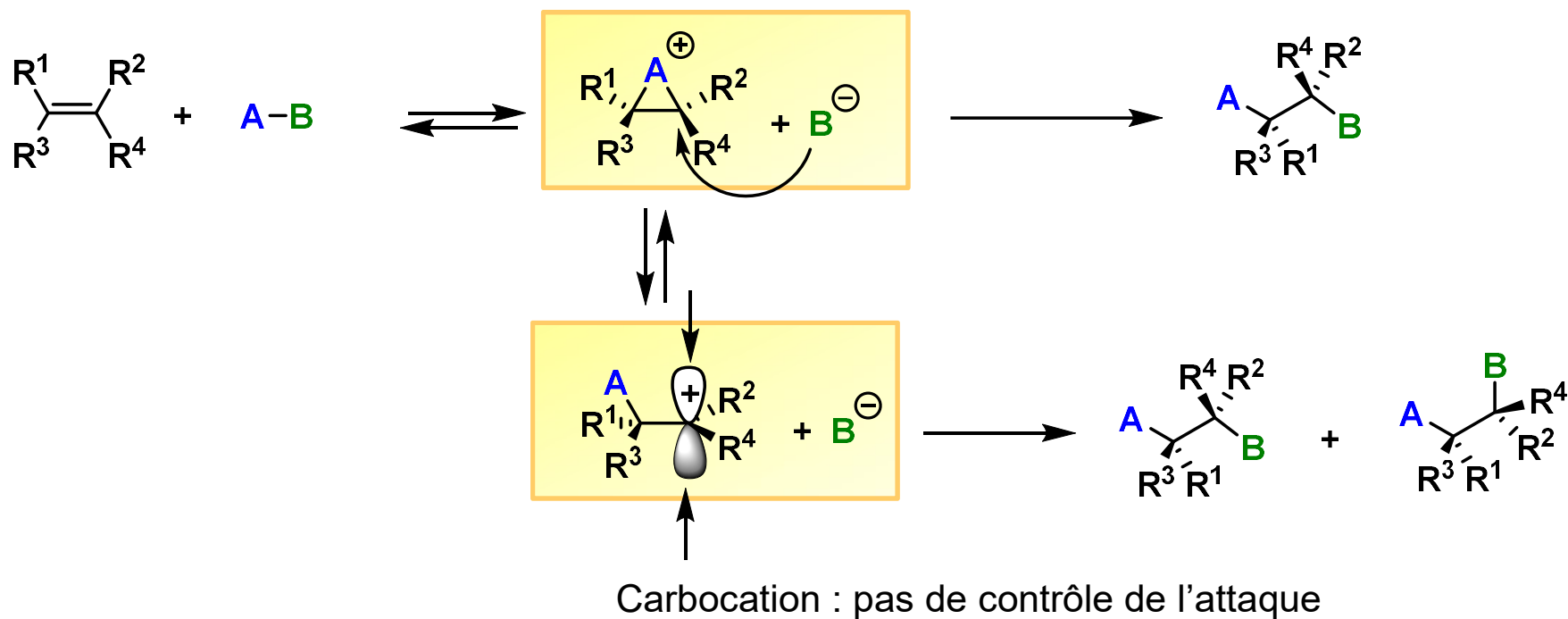
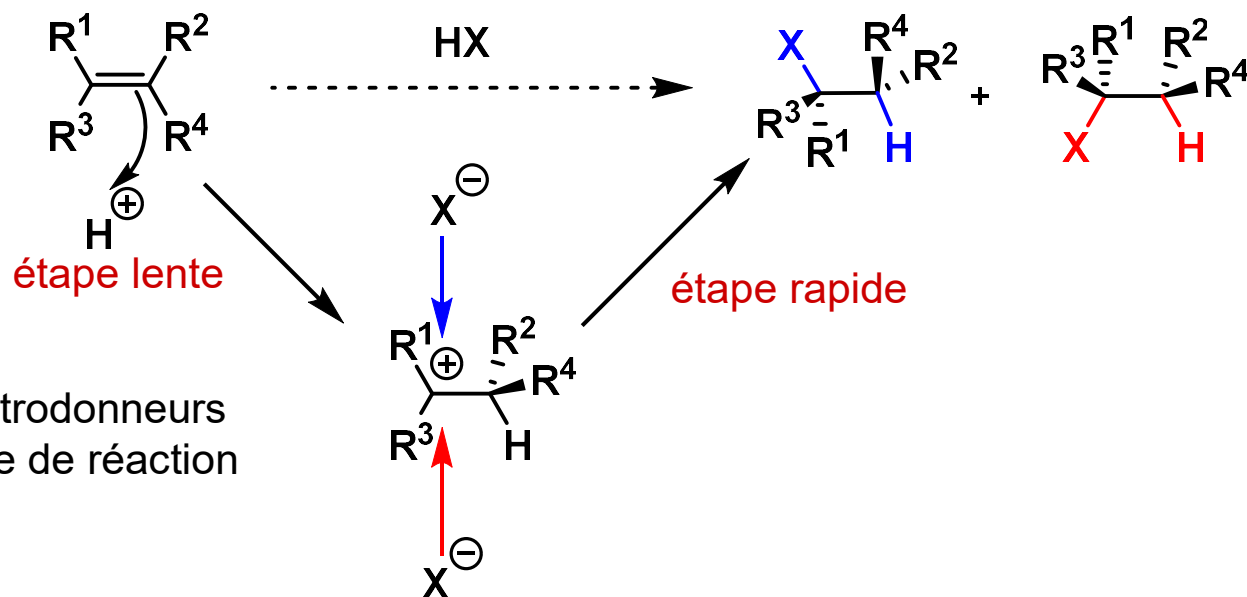
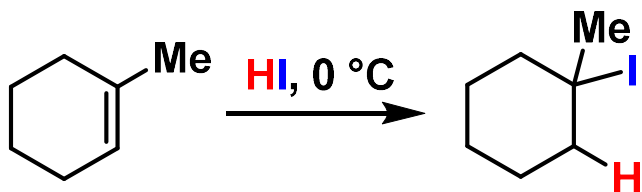
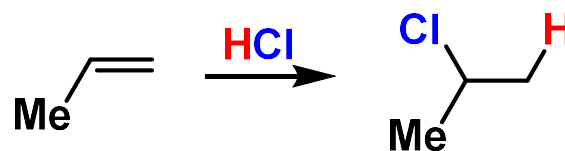
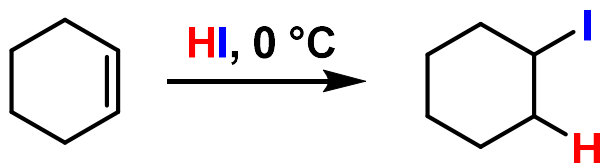


Schéma général



Les substituents électrodonneurs augmentent la vitesse de réaction

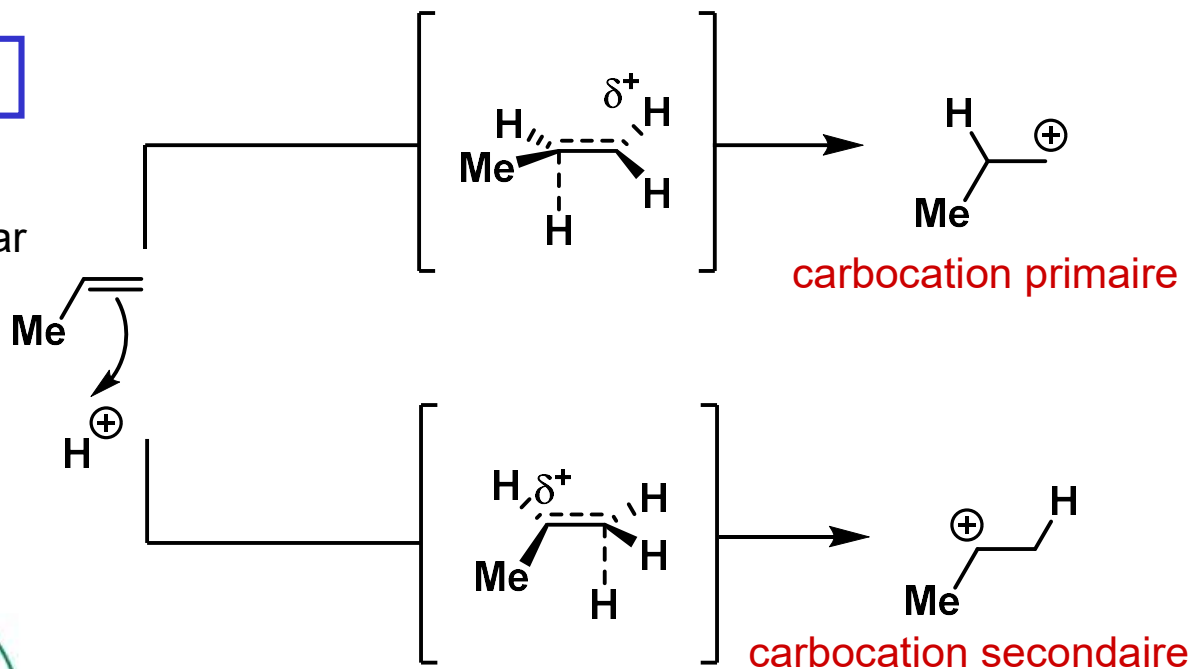
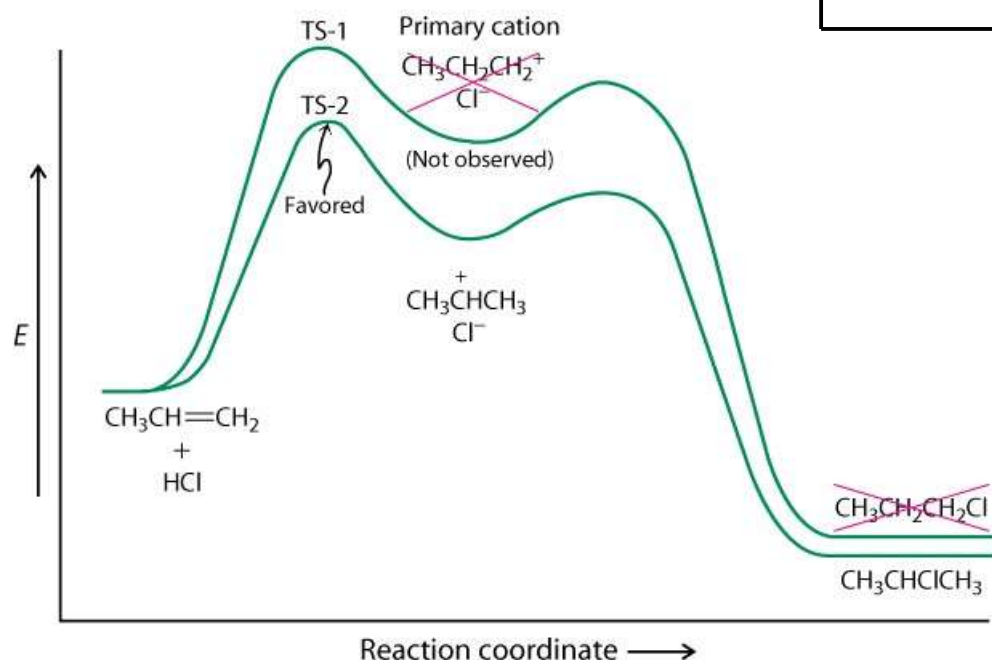
Exemples



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

Stabilité relative des carbocations

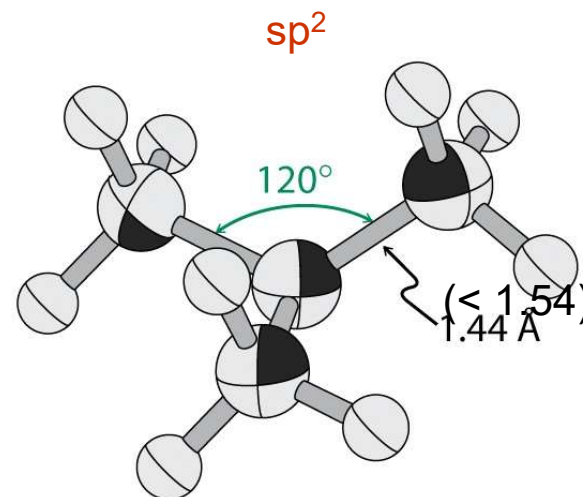
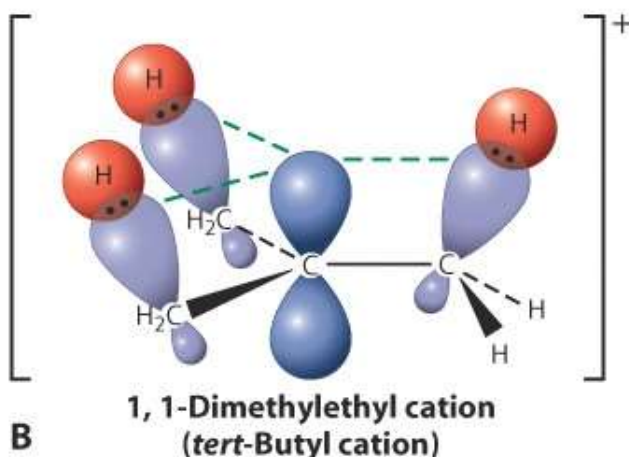
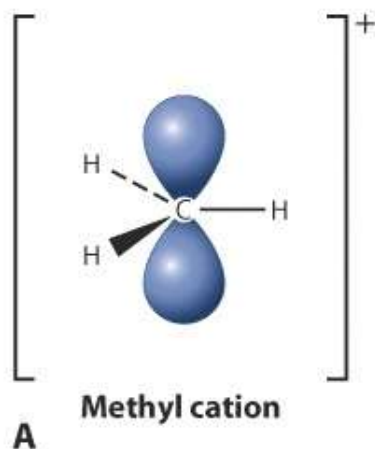
L'orientation de l'addition sur une oléfine dissymétrique est dirigée par la formation du carbocation le plus stable \Rightarrow contrôle cinétique



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

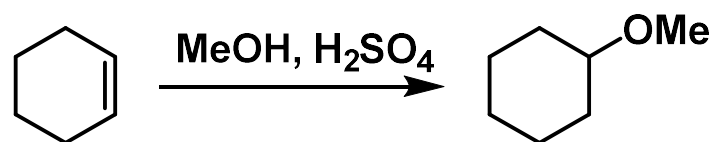
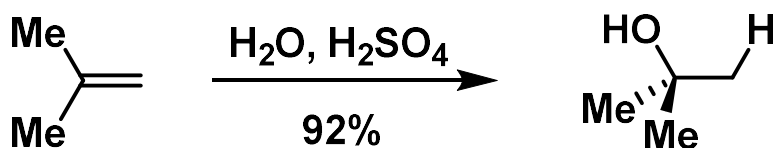
Stabilisation des carbocations par hyperconjugaison (cf. radicaux)

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

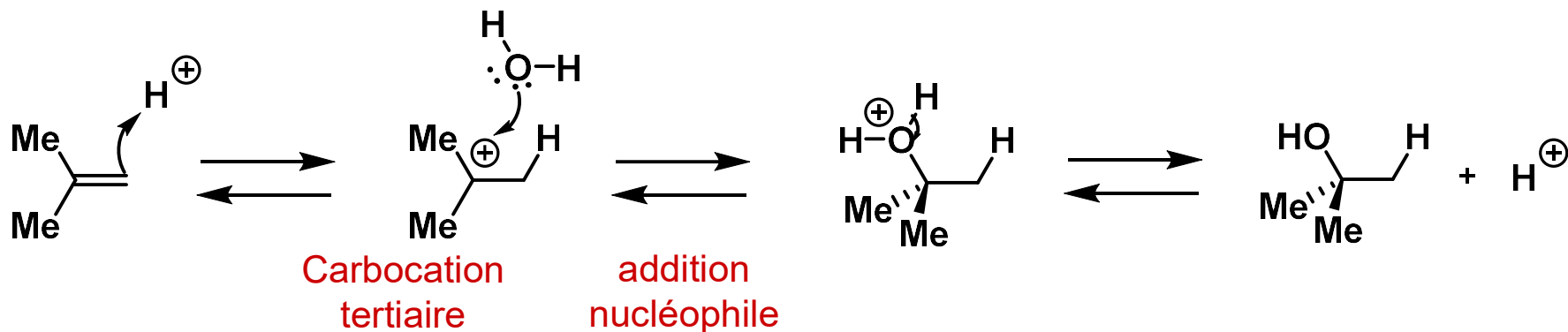


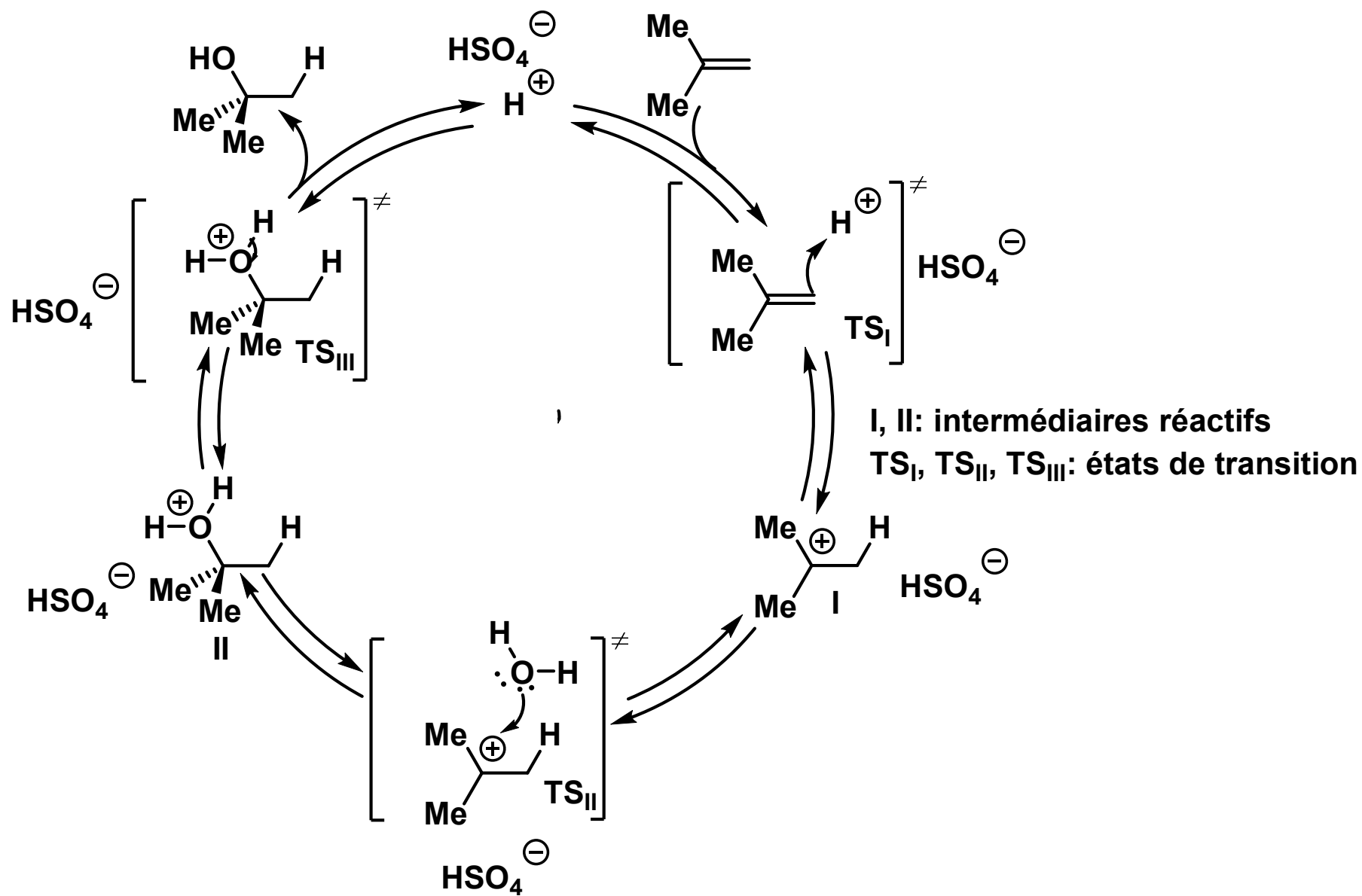
stabilisation par 3 interactions de type hyperconjugaison

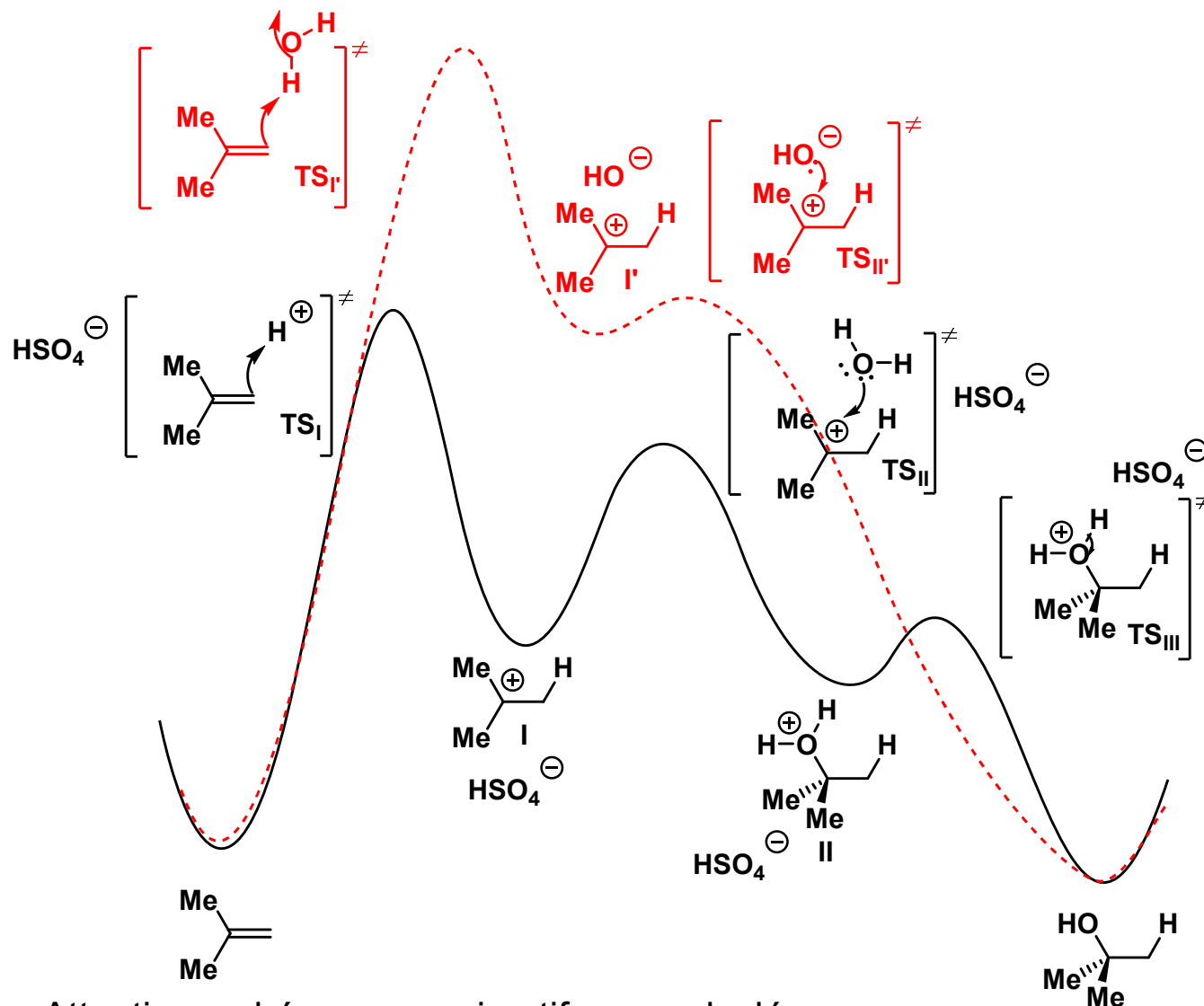
L'addition d'acides faibles (eau, alcools) n'est possible qu'en présence d'un acide fort qui joue le rôle de catalyseur (dont la base conjuguée est un mauvais nucléophile).



Mécanisme

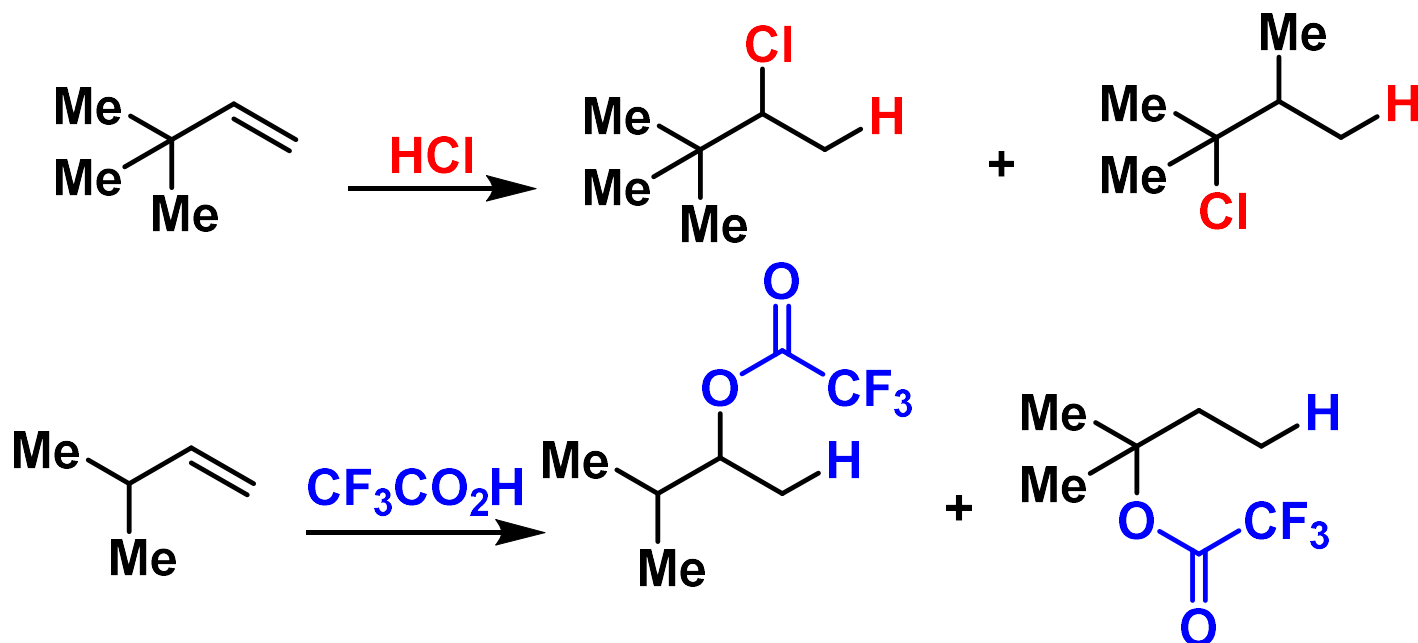






En noir: réaction catalysée
En rouge: réaction en
absence de catalyseur

Attention: schéma approximatif, non calculé

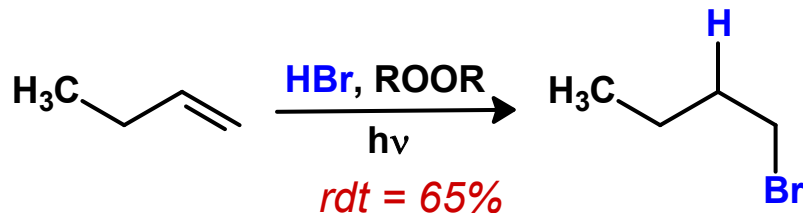


Comment expliquer ces résultats?

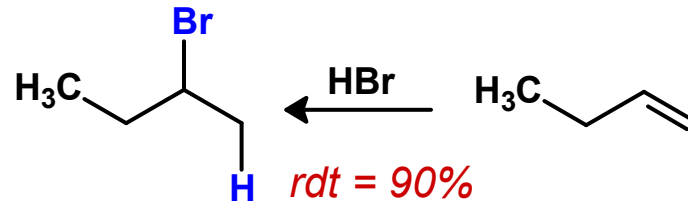
Réarrangement de carbocation par migration de proton ou de groupe alkyle : le carbocation passe d'une position moins substituée à une position plus substituée

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

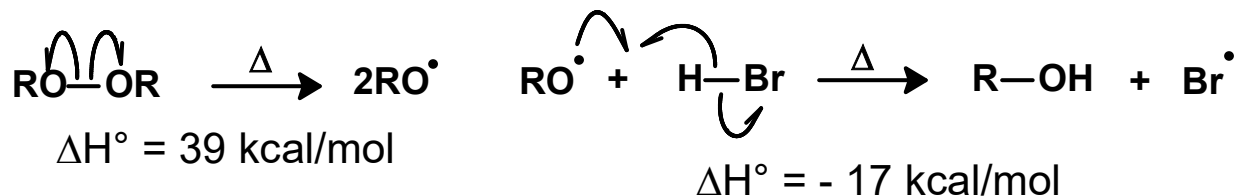
Mécanisme radicalaire



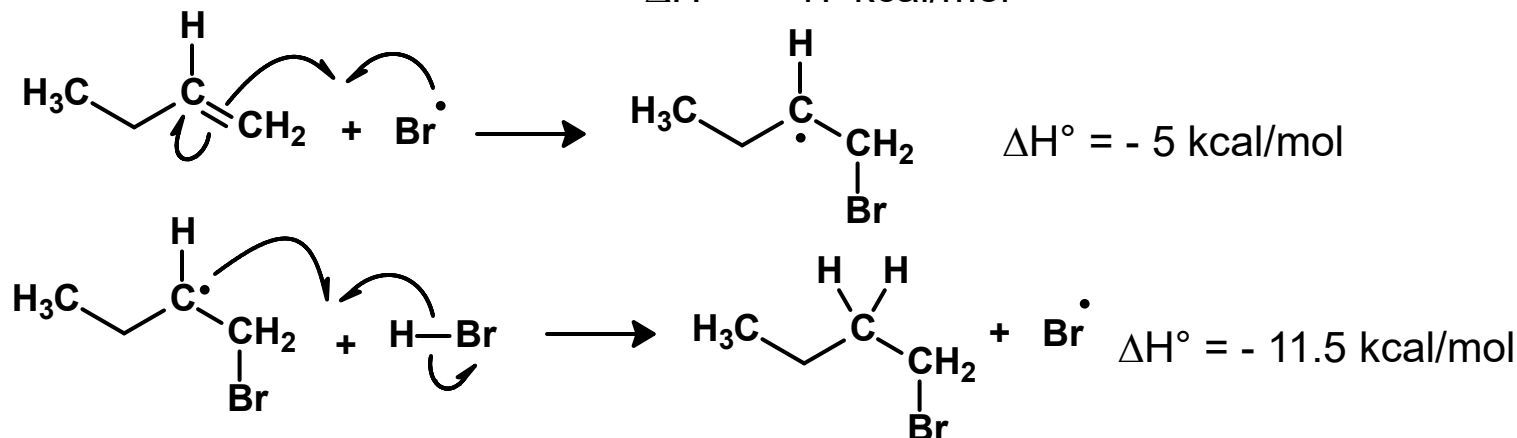
Mécanisme ionique



Initiation



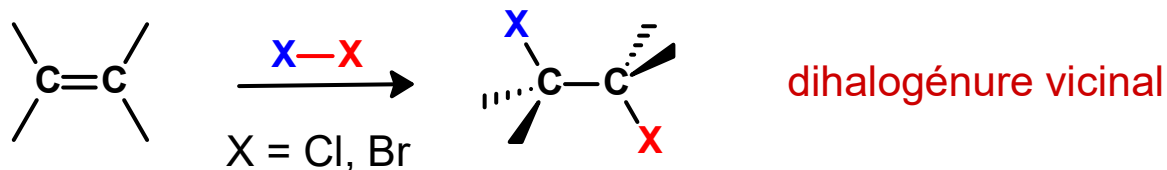
Propagation



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

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

Schéma général



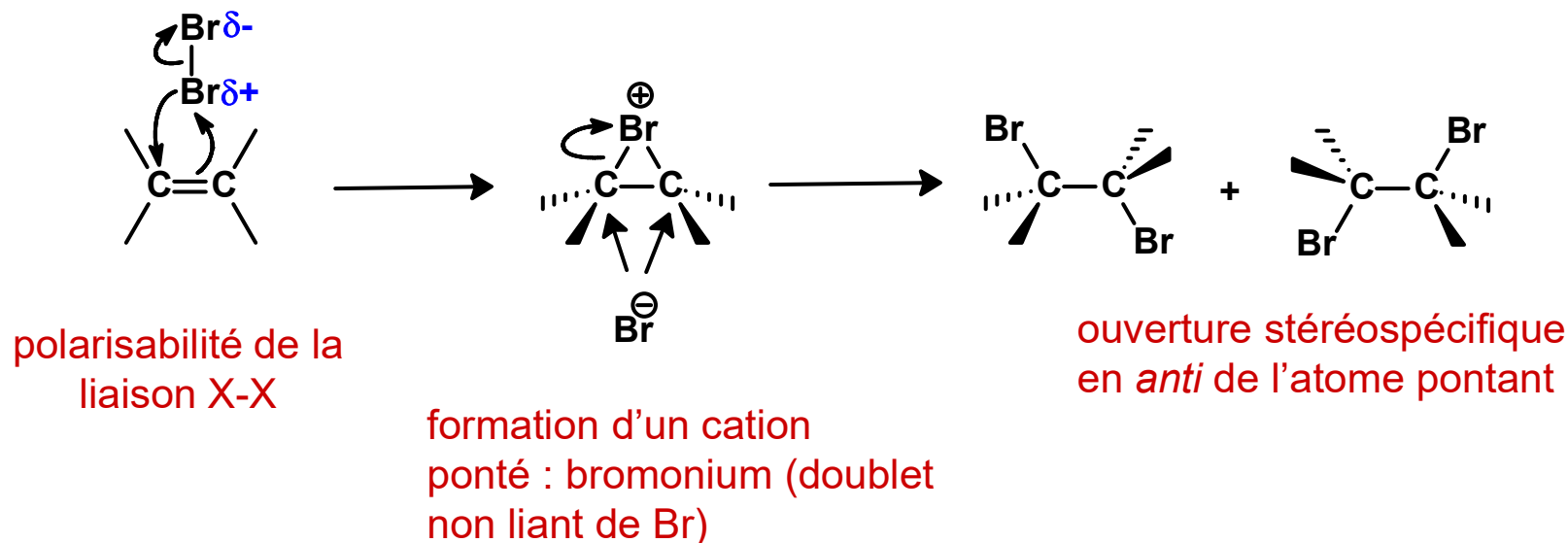
F_2 : réaction trop violente

I_2 : généralement thermodynamiquement défavorable

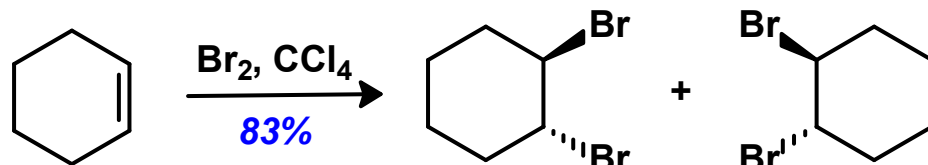
Conditions : température ambiante ou en-dessous, solvants inertes (halogénométhanés)

Mécanisme

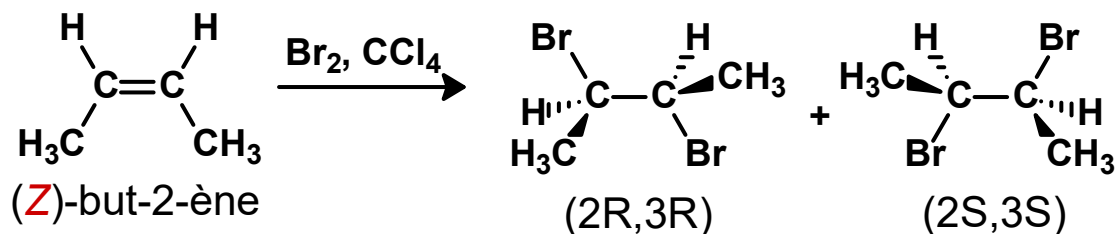
➡ addition stéréospécifique : dihalogénures vicinaux *anti*



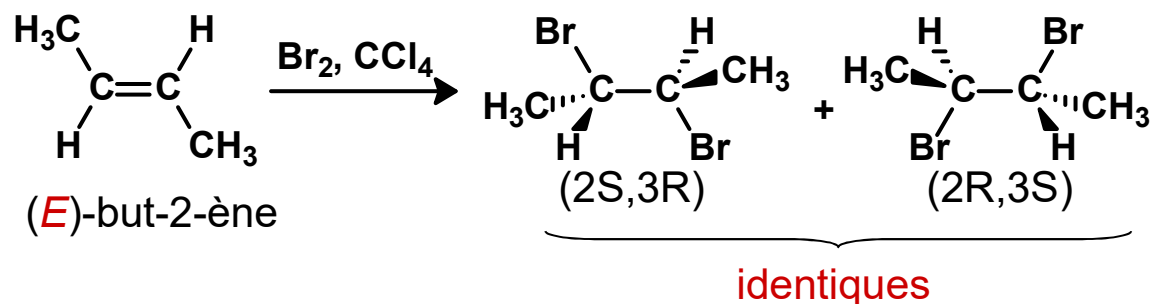
Exemples



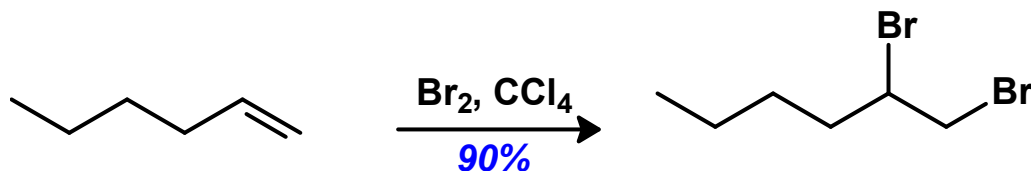
mélange racémique



mélange racémique



composé méso



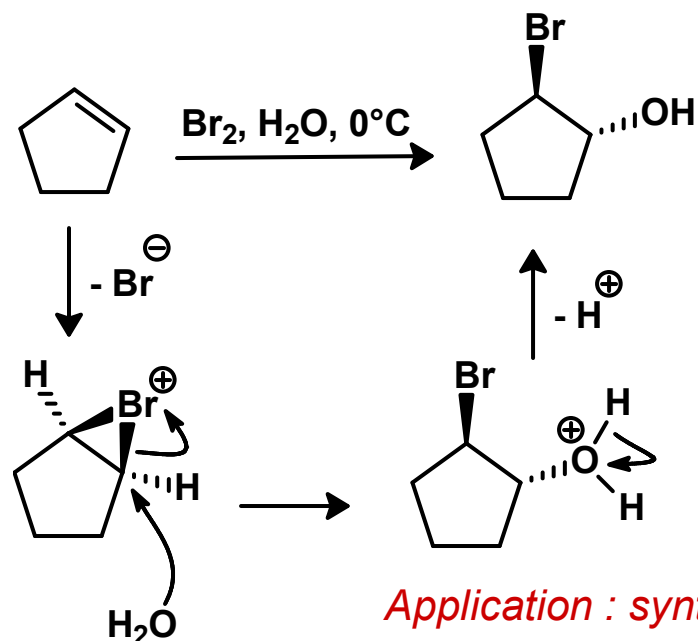
Réacteurs pour processus d'halogénéation

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

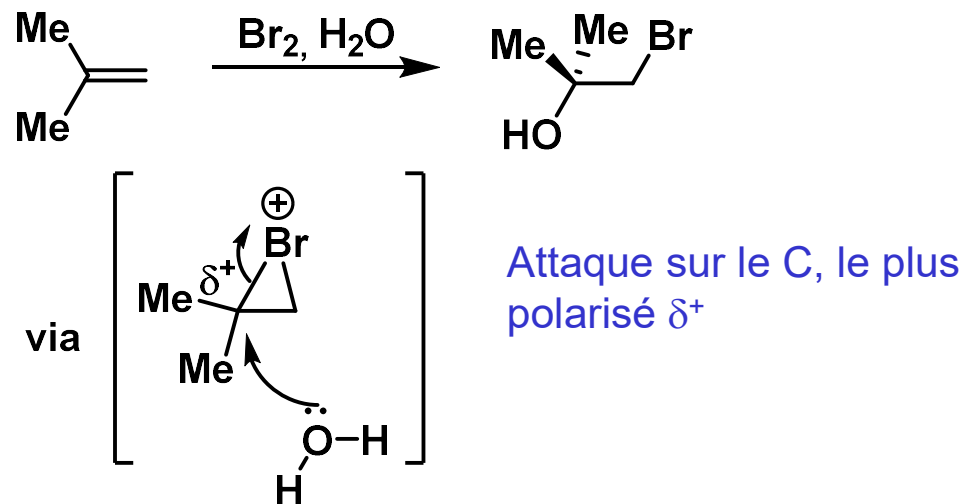
Compétition pour l'ouverture des haloniums pontés

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)

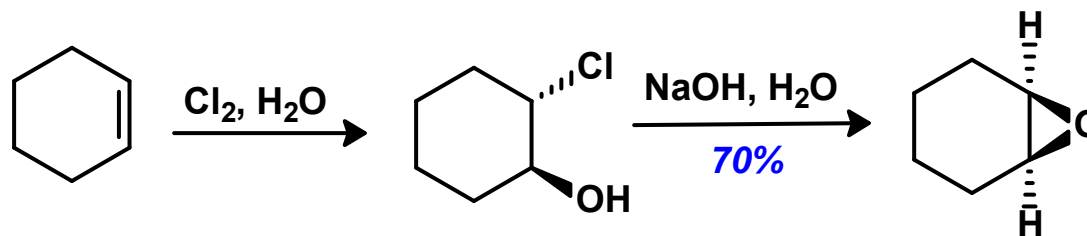


TABLE 12-2 Reagents A-B That Add to Alkenes by Electrophilic Attack		
$ \begin{array}{c} \text{H} & & \text{CH}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{CH}_3 \end{array} $	$+ \quad \delta^+ \text{A} - \text{B}^{\delta-}$	$ \begin{array}{c} \text{H} & \text{CH}_3 \\ & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}-\text{CH}_3 \\ & \\ \text{A} & \text{B} \end{array} $
Name	Structure	Addition product to 2-methylpropene
Bromine chloride	$:\ddot{\text{Br}}-\ddot{\text{Cl}}:$	$ \begin{array}{c} :\ddot{\text{Br}}\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ :\ddot{\text{Cl}}: \end{array} $
Cyanogen bromide	$:\ddot{\text{Br}}-\text{CN}:$	$ \begin{array}{c} :\ddot{\text{Br}}\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CN}: \end{array} $
Iodine chloride	$:\ddot{\text{I}}-\ddot{\text{Cl}}:$	$ \begin{array}{c} :\ddot{\text{I}}\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ :\ddot{\text{Cl}}: \end{array} $
Sulfenyl chlorides	$\text{R}\ddot{\text{S}}-\ddot{\text{Cl}}:$	$ \begin{array}{c} \text{R}\ddot{\text{S}}\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ :\ddot{\text{Cl}}: \end{array} $
Mercuric salts	$\text{XHg}-\text{X}^a \quad \text{H}\ddot{\text{O}}\text{H}$	$ \begin{array}{c} \text{XHgCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ :\ddot{\text{O}}\text{H} \end{array} $

^aX 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.

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

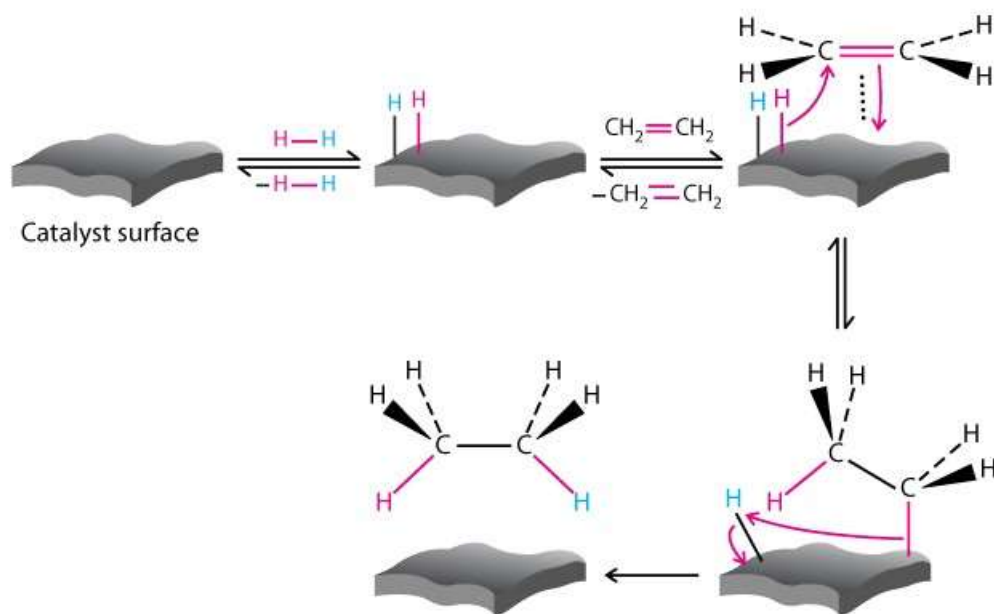
➡ utilisation de catalyseurs métalliques ➡ insolubles : milieu hétérogène



solubles : phase homogène

Catalyse hétérogène

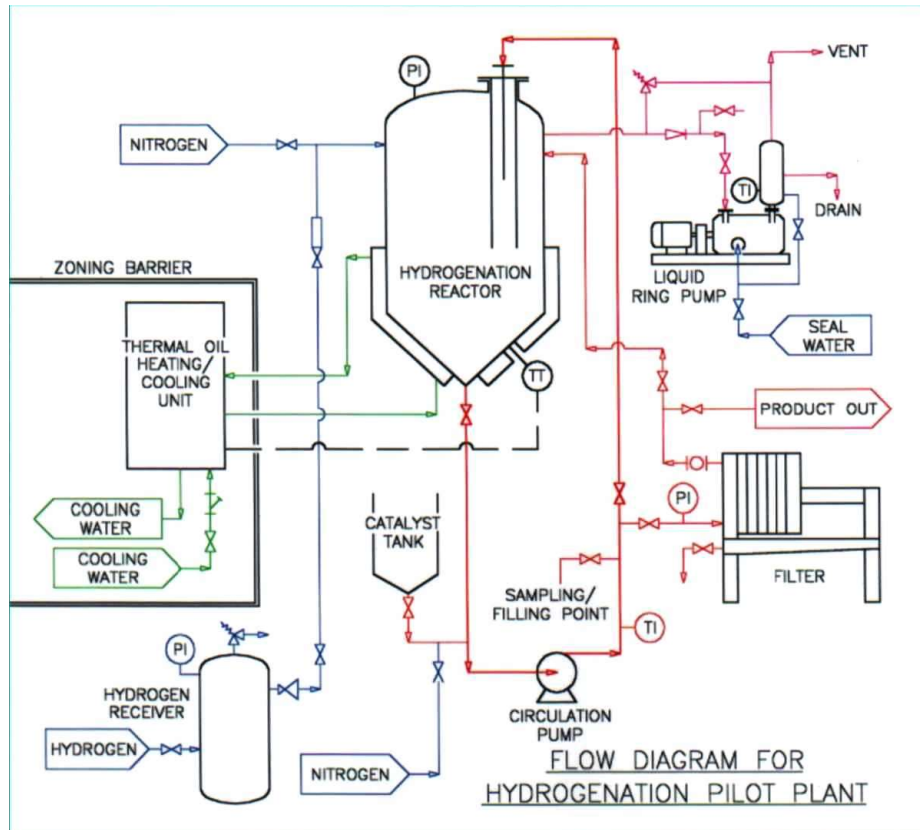
Métaux de transition sur un support : Ni, Pd, Pt, Rh



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

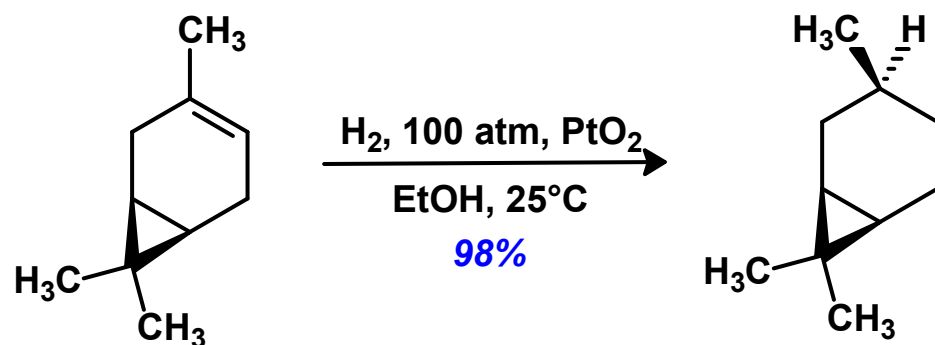
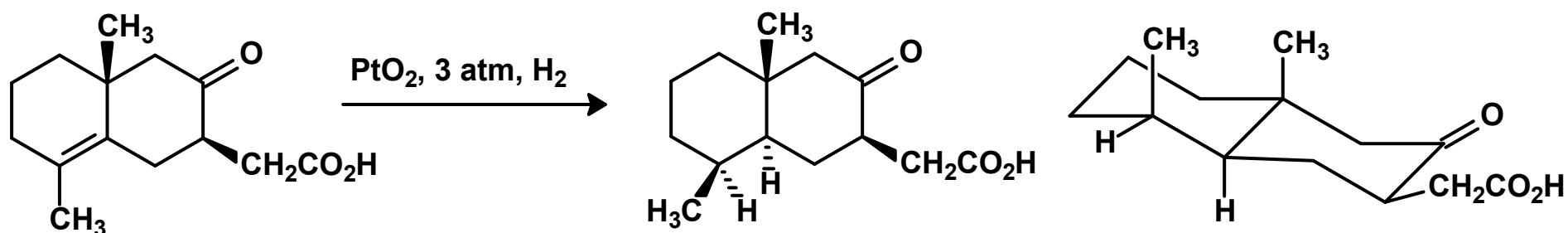
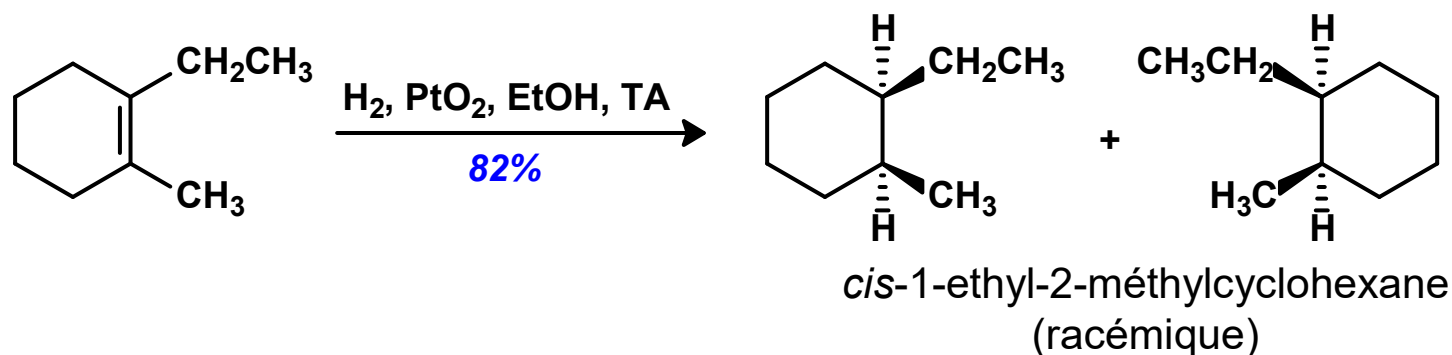
➡ addition *syn* stéréospécifique

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



Fonctionnement d'un réacteur à hydrogénation





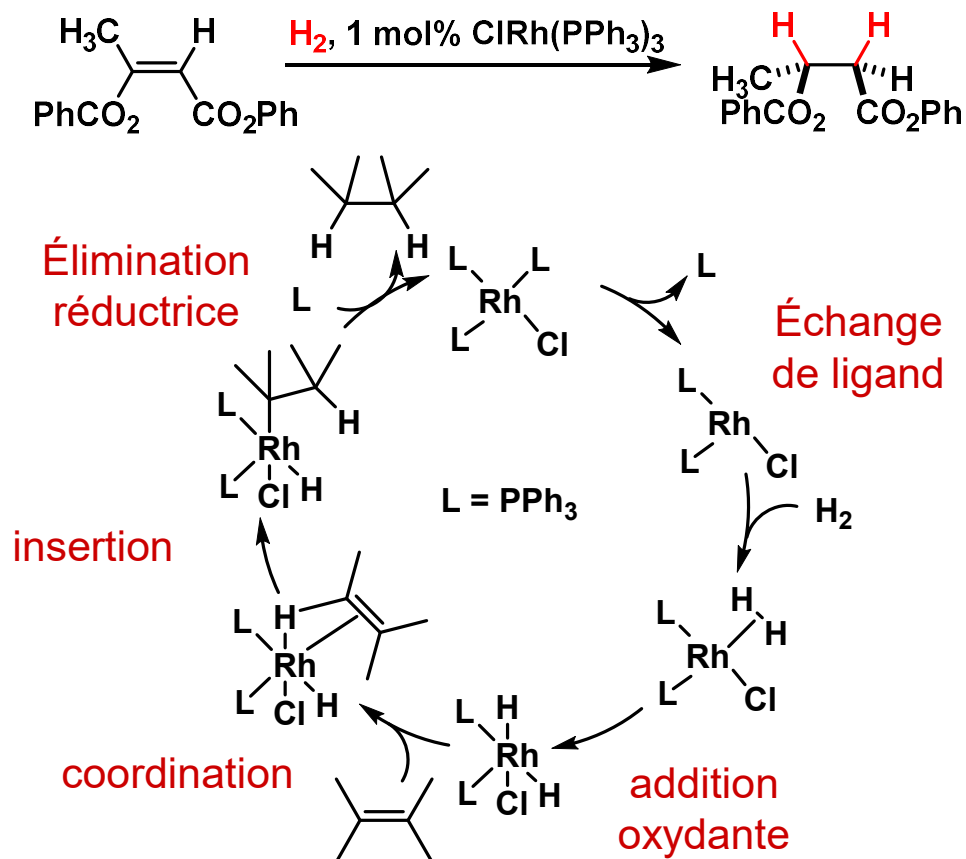
L'hydrogénation a lieu sur la face de l'oléfine la moins encombrée

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



G. Wilkinson

Mécanisme simplifié



Vitesse d'hydrogénation

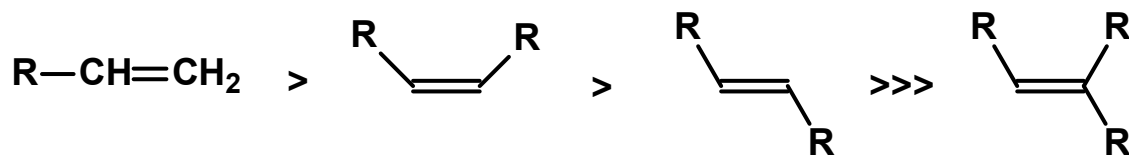
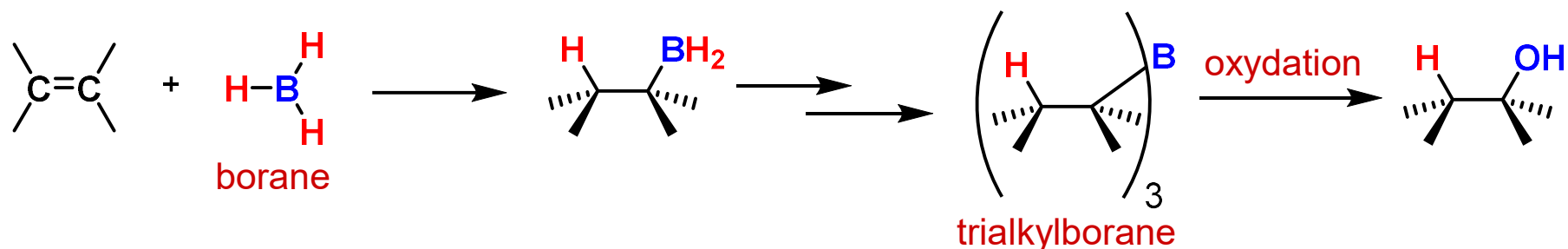
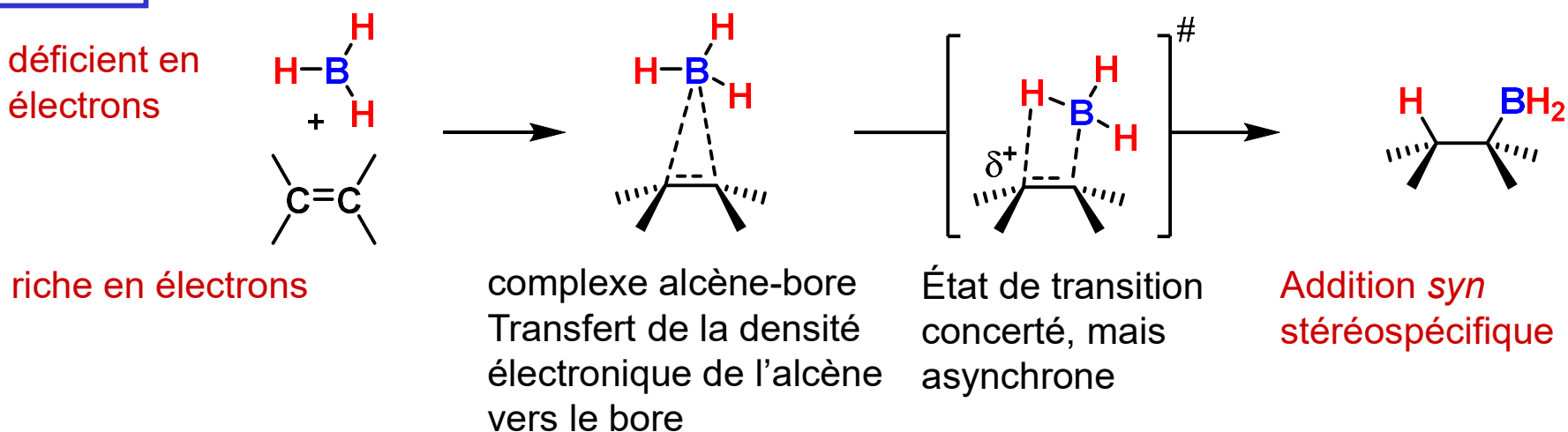


Schéma général

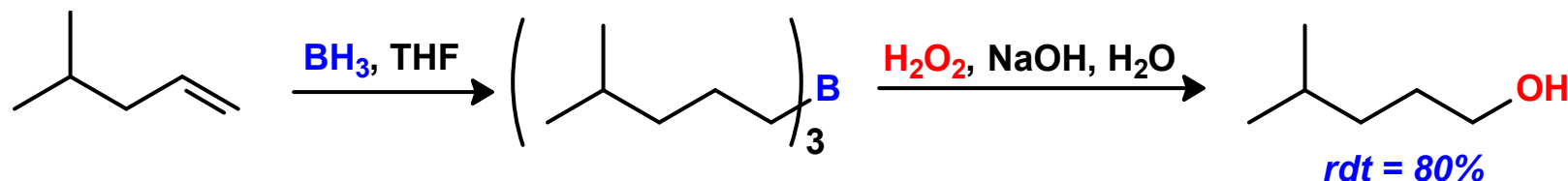
Prof. H.C. Brown (Prix Nobel de Chimie 1979)

Source commerciale de borane : complexe BH₃.THF

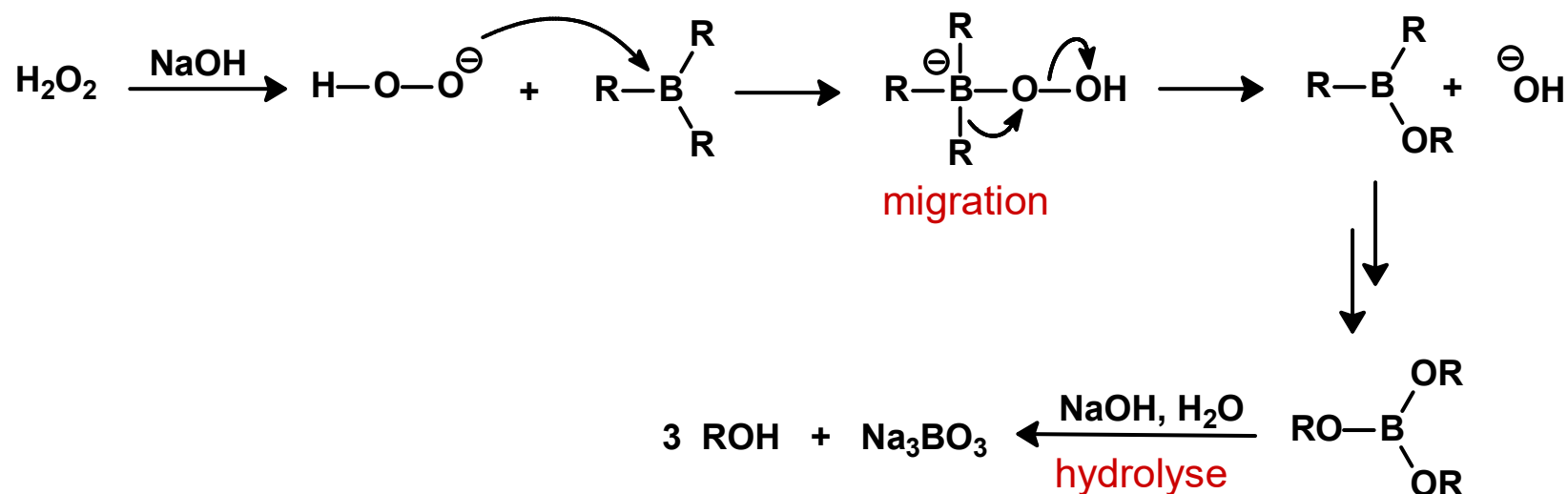
Mécanisme

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

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



Mécanisme de l'oxydation



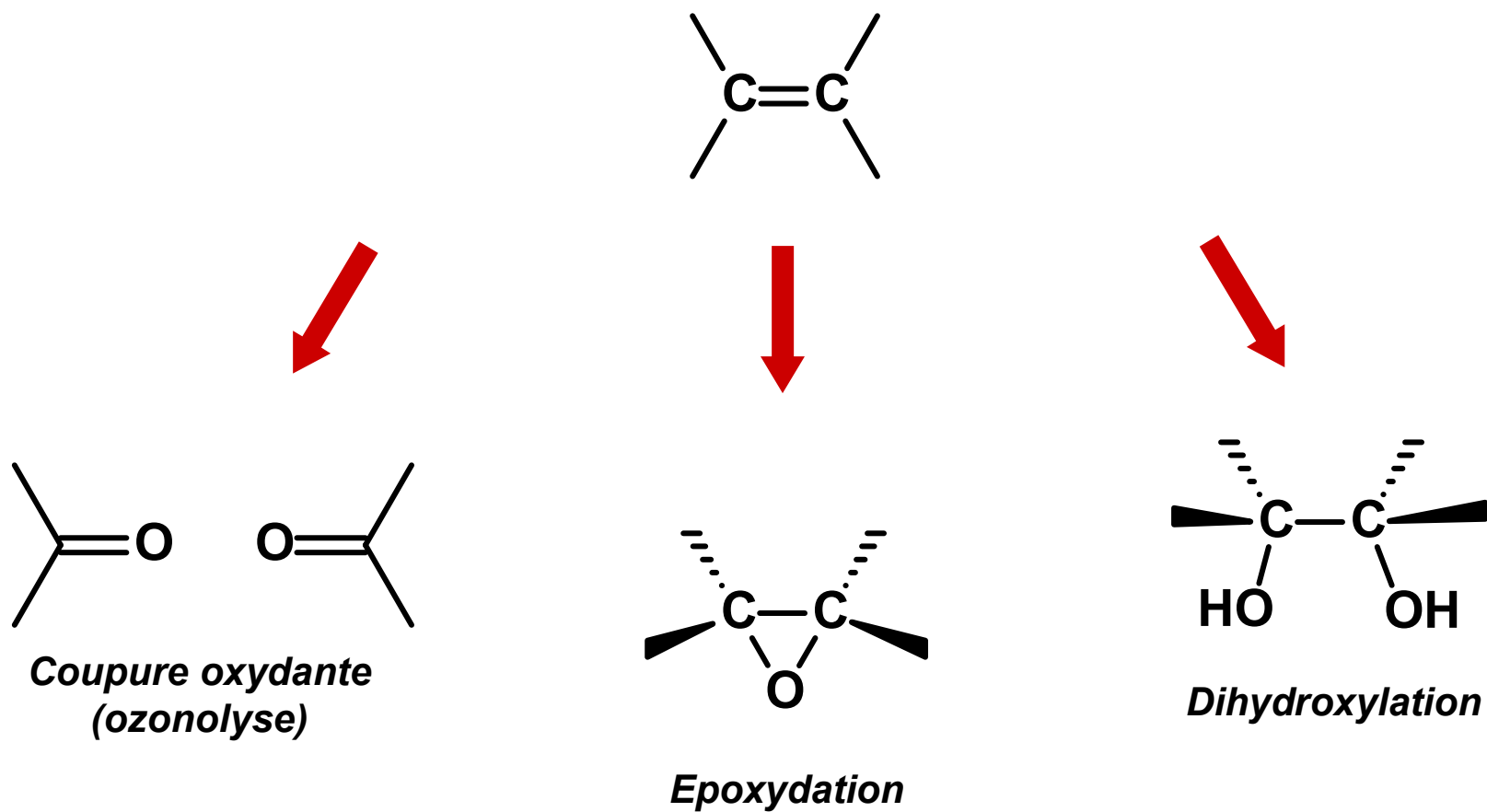
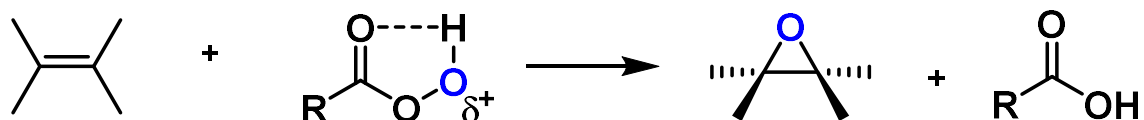
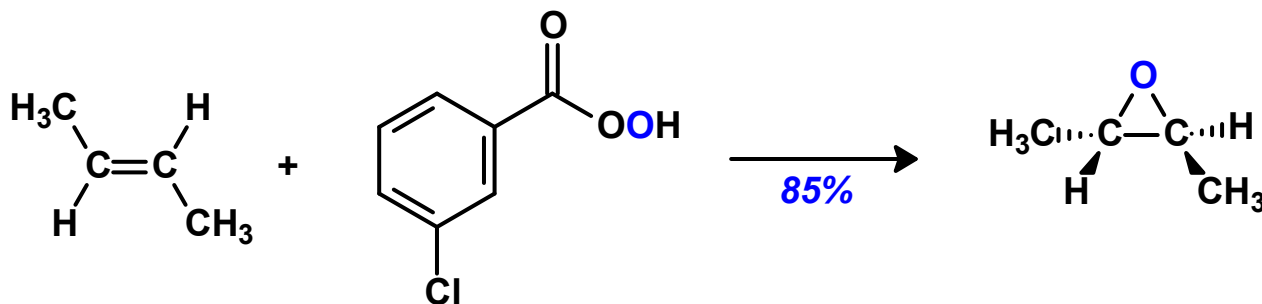
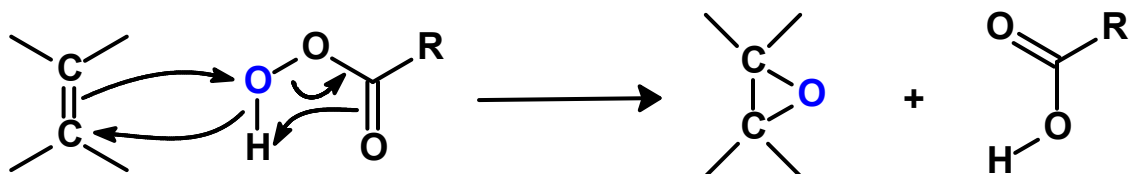


Schéma général

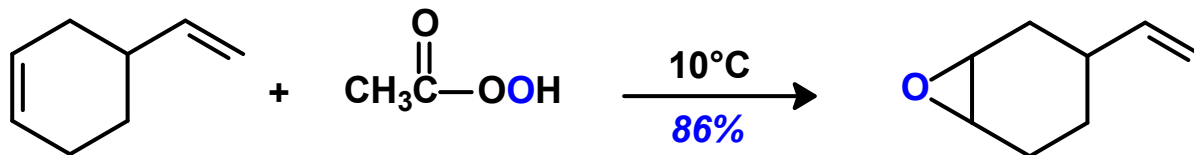


Transfert d'oxygène : **syn-stéréospécifique**, rétention de la configuration de l'alcène

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.

Application synthétique

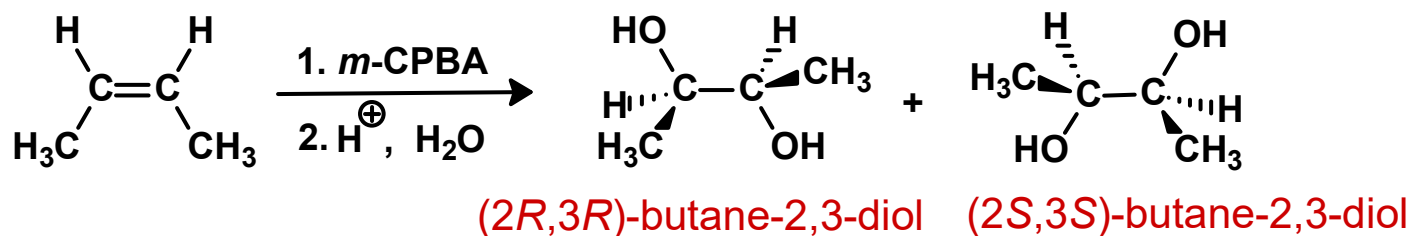
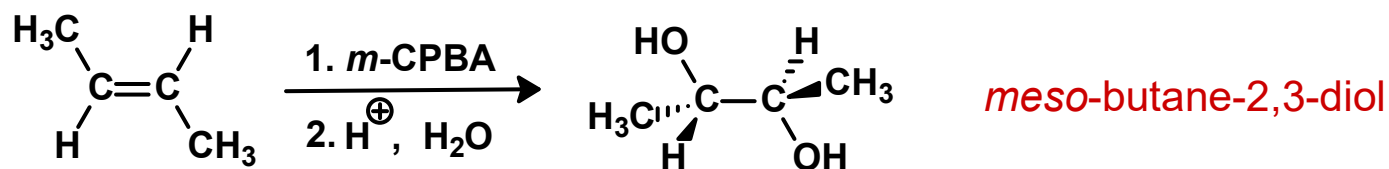
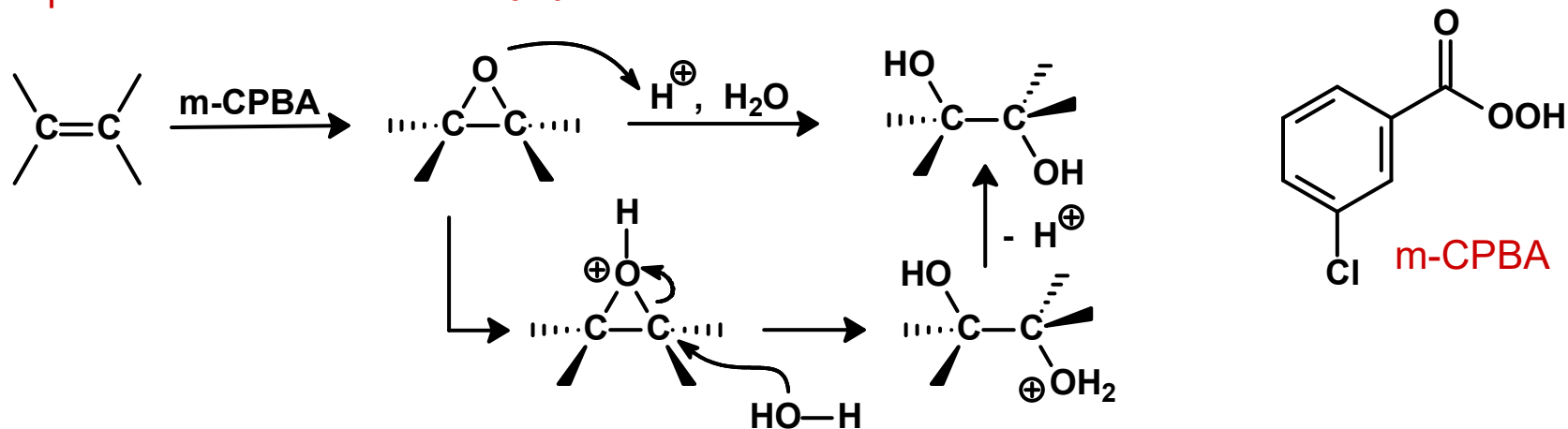
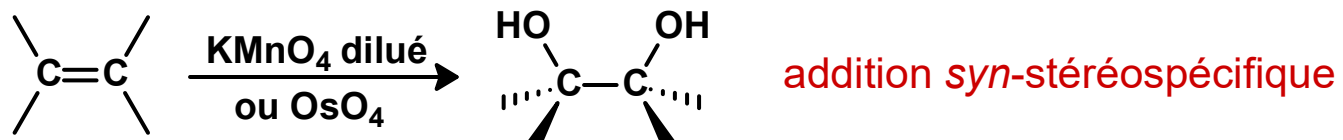
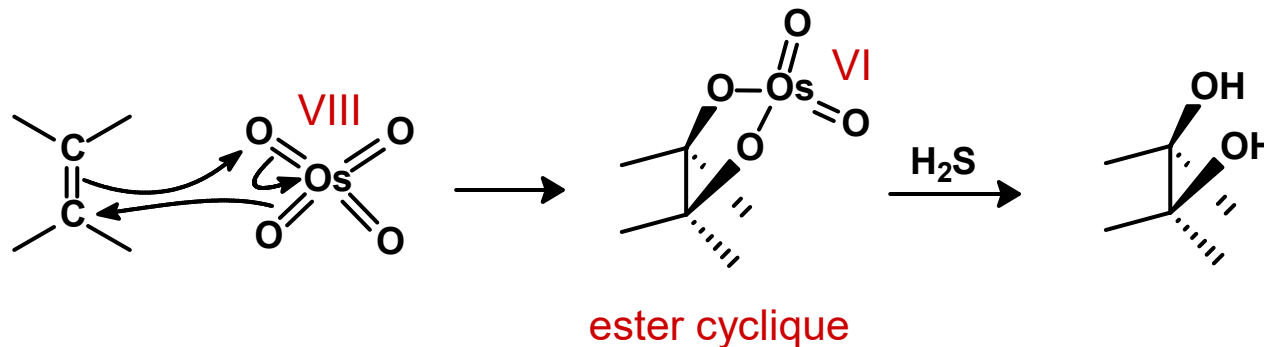
Préparation de diols vicinaux *anti*

Schéma général



Mécanisme



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).

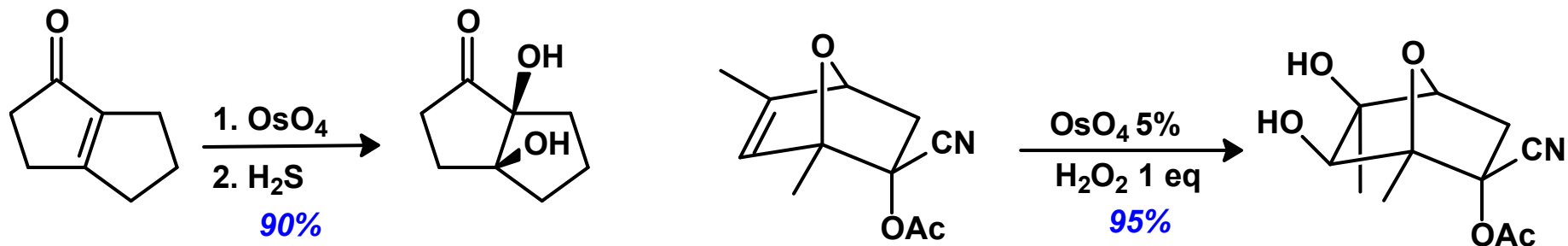
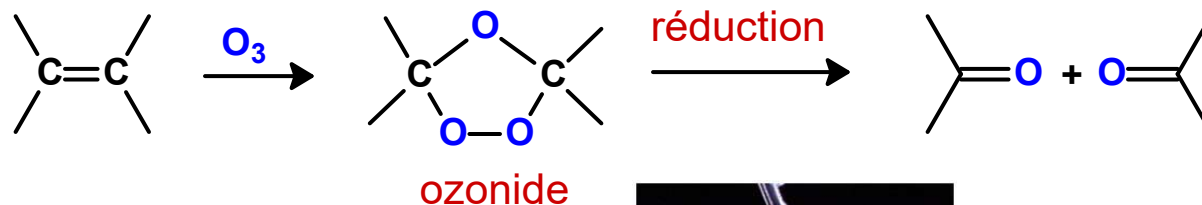


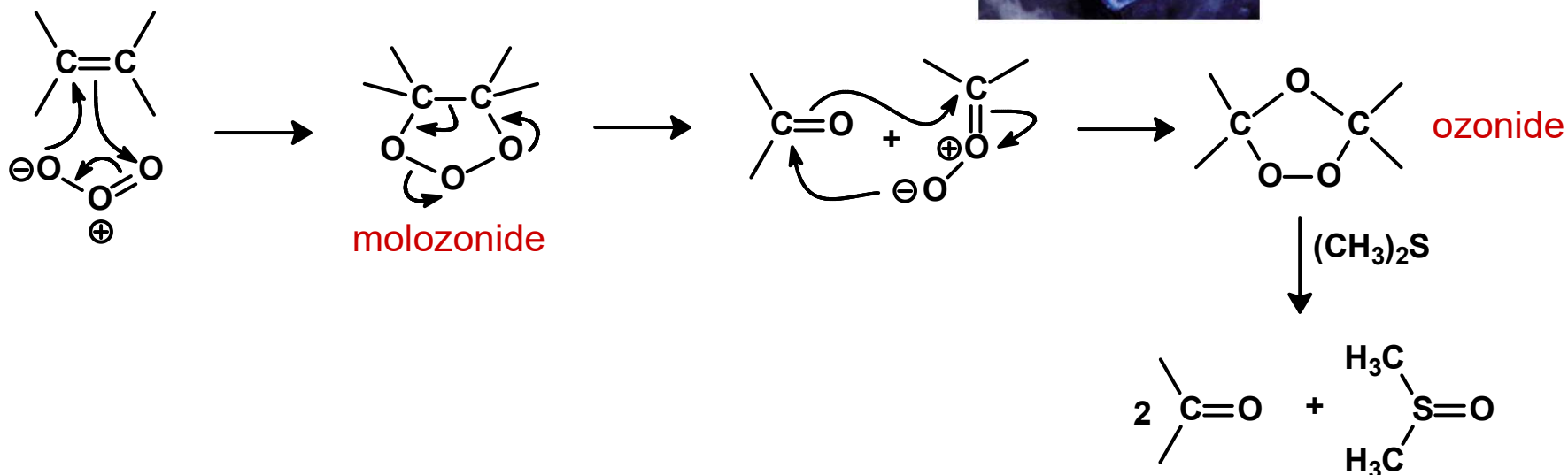
Schéma général



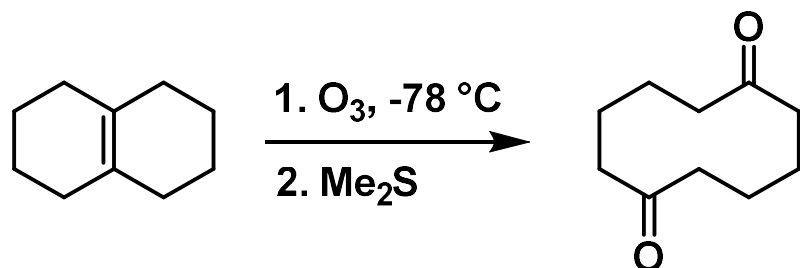
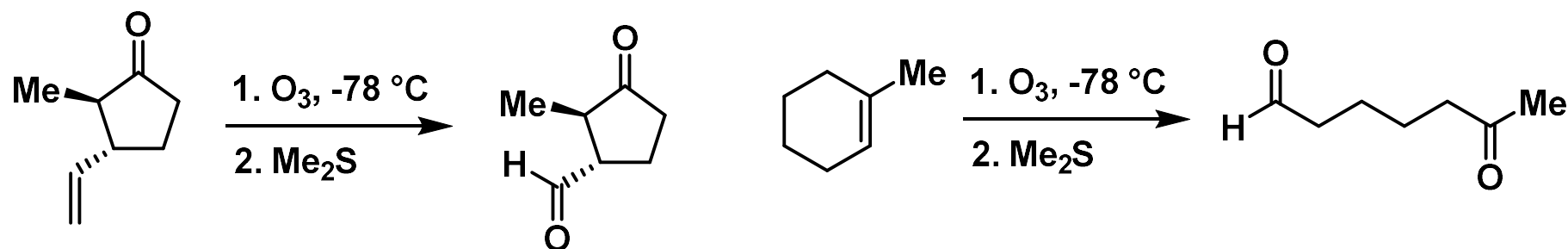
Ozone : produit par un arc électrique (3 à 4 % dans un flux d'oxygène). Le flux traverse la solution contenant l'alcène, à très basse température (-78°C).



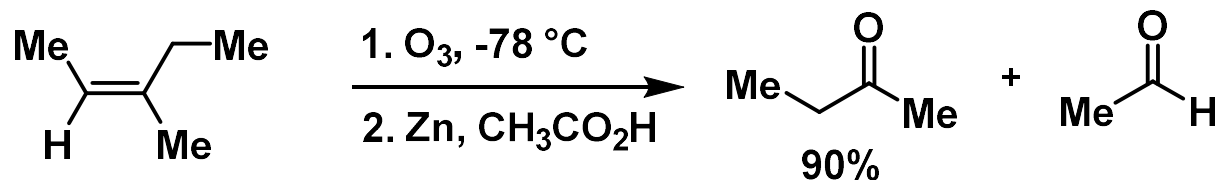
Mécanisme

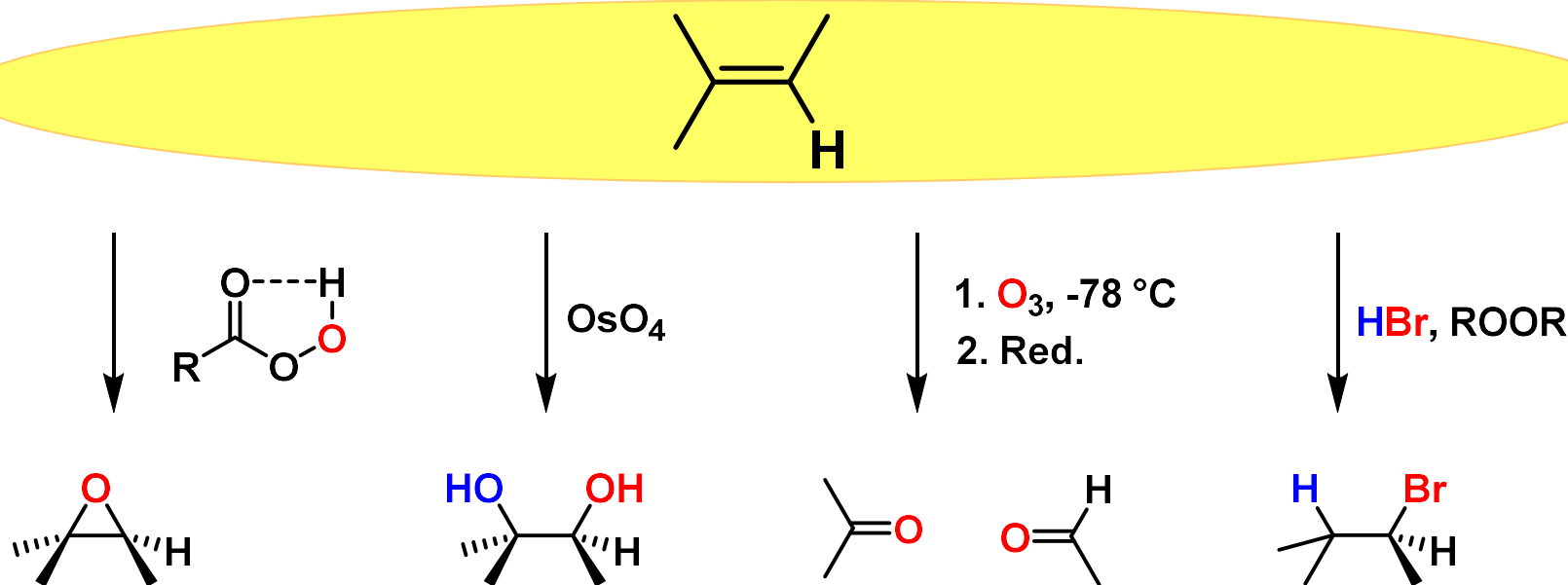
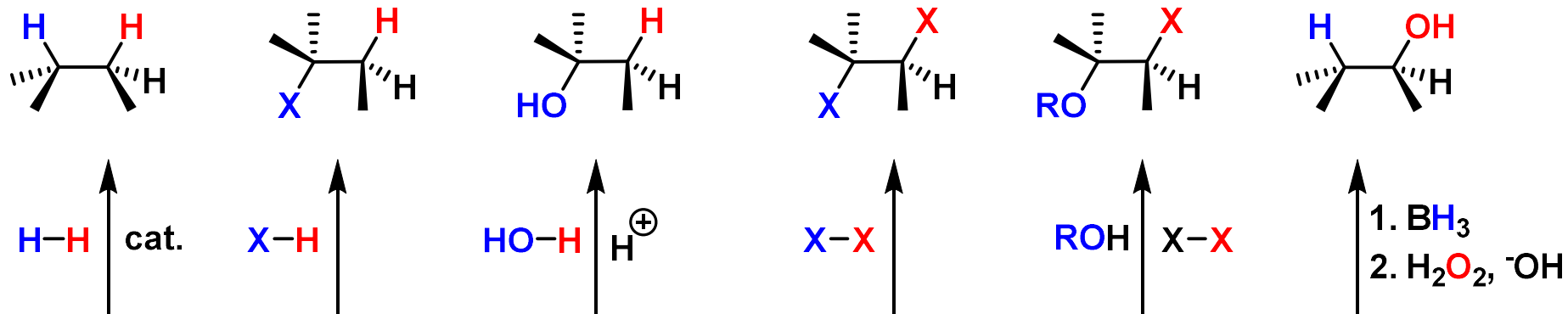


Exemples



Méthode de coupure 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 $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}$ est **alcynyl**.

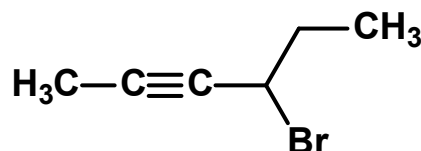
Priorité : 1) Chaîne avec le maximum d'atomes 2) Chaîne avec le maximum d'insaturation

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

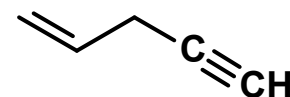
Numérotation : Plus petits chiffres possibles pour les insaturations. Si deux solutions sont toujours possibles, le plus petit chiffre est donné aux doubles liaisons (voir: https://www.acdlabs.com/iupac/nomenclature/79/r79_53.htm)



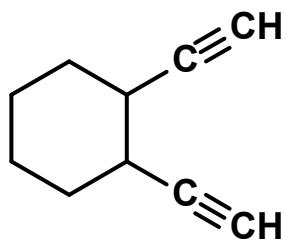
but-2-yne



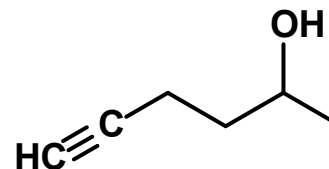
4-bromo-hex-2-yne



pent-1-én-4-yne

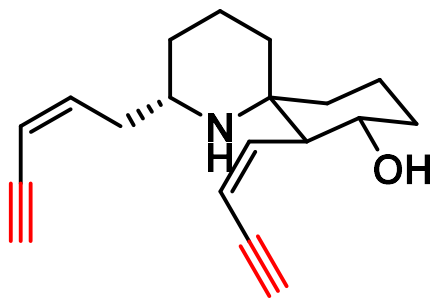


1,2-diethynylcyclohexane

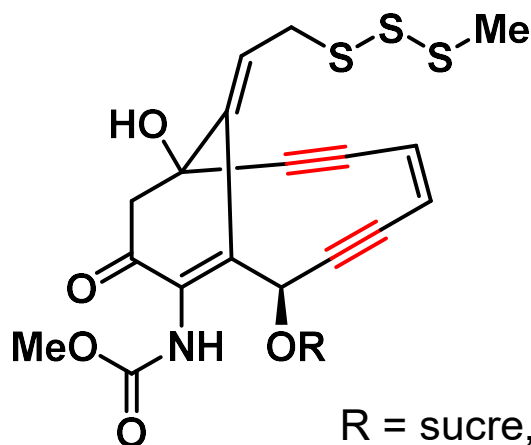


hex-5-yn-2-ol

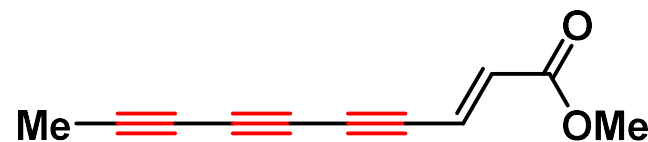
Peu de produits naturels contiennent des liaisons triples. Certains d'entre eux, ainsi que des alcynes synthétiques ont des applications médicales en tant qu'agents antibactériens, antifongiques et antiparasitaires.



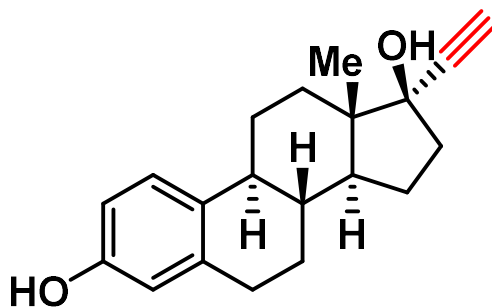
Hystrionicotoxin
(venin défensif sécrété par des grenouilles)



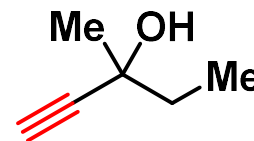
R = sucre, **calicheamicine** (agent antibiotique et antitumoral)



ester de déhydromatricaria
(premier alcyne naturel isolé en 1826)



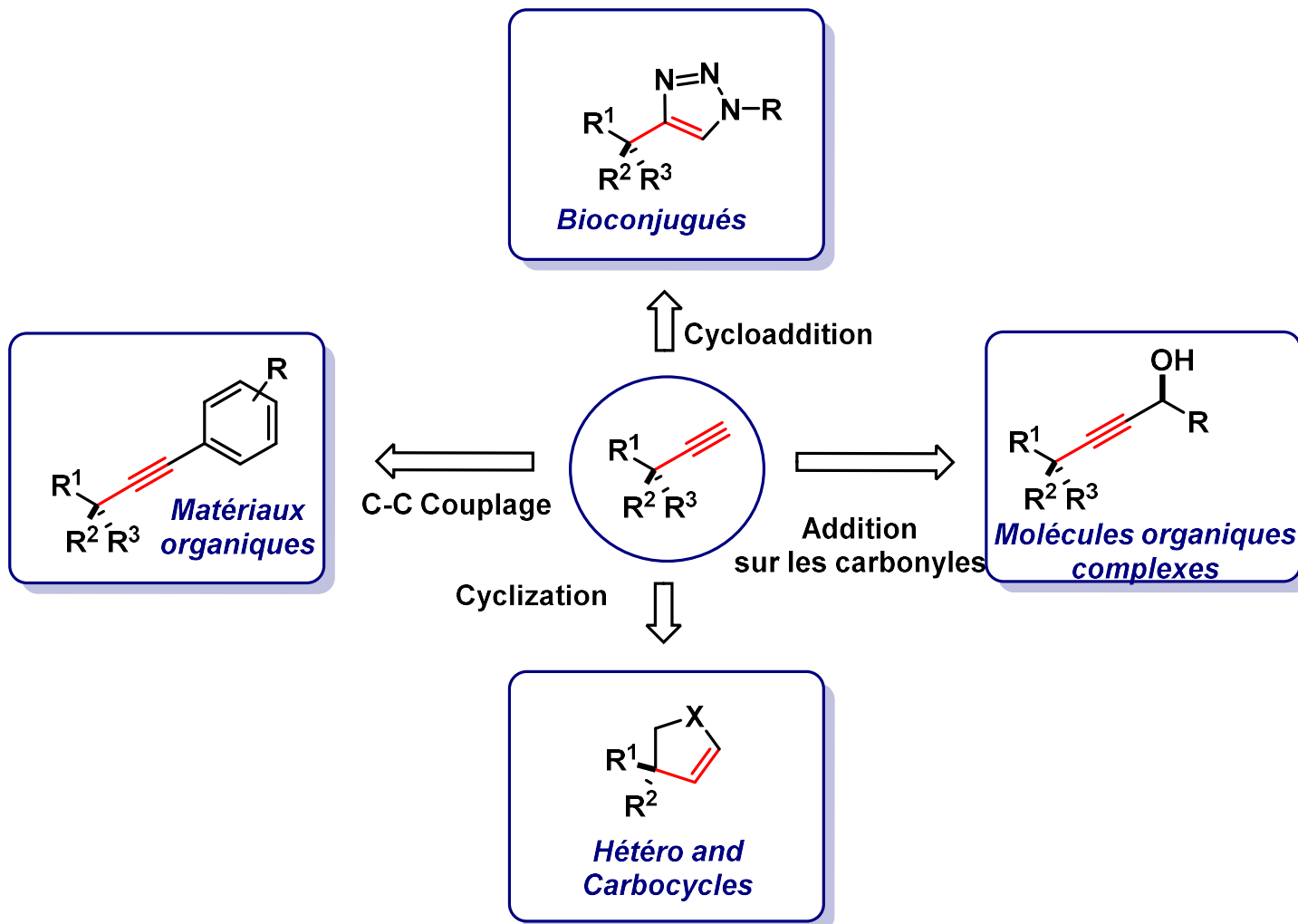
17-ethynylestradiol
(oestrogène)



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.

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.



Température d'ébullition

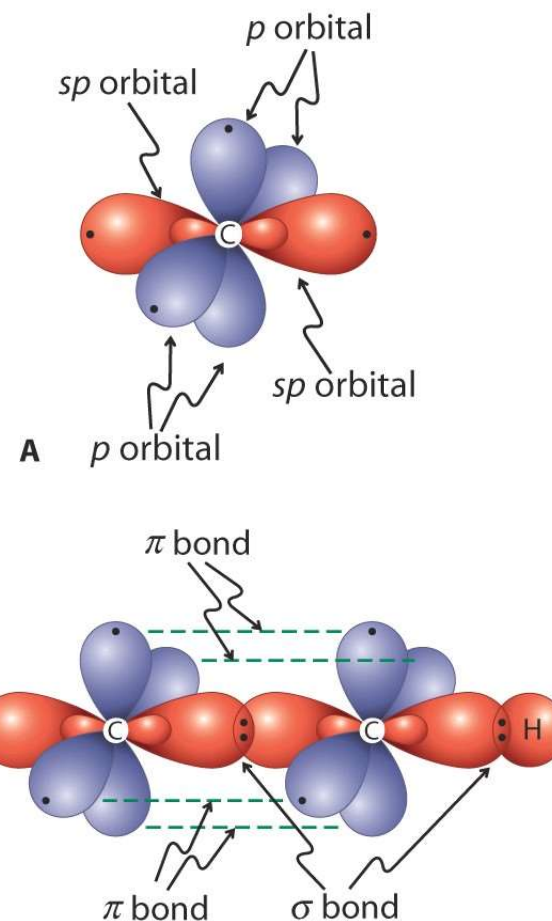
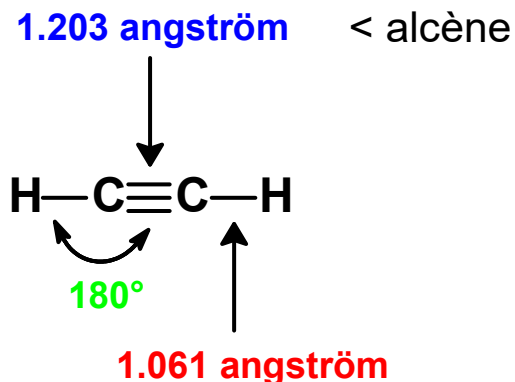
C_nH_{2n-2} : $n = 2$ sublime à -84°C , $n = 3,4$ $T_{\text{eb}} < 25^\circ\text{C}$, $n > 5$ liquides distillables

Les alcynes polymérisent facilement et souvent violemment.

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** (ethane : 90 kcal/mol, éthène : 173 kcal/mol). Les composantes π sont moins fortes que la composante σ .



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

Chaleur de combustion



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

Stabilité

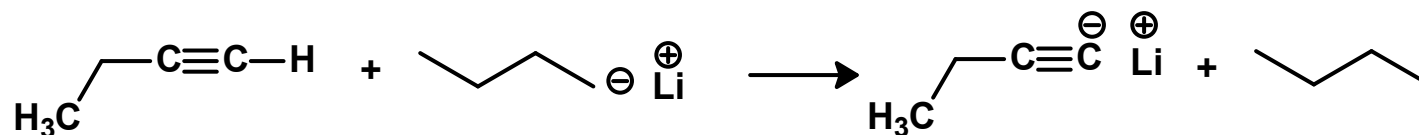
alcyne terminal < alcyne interne (hyperconjugaison)

Acidité

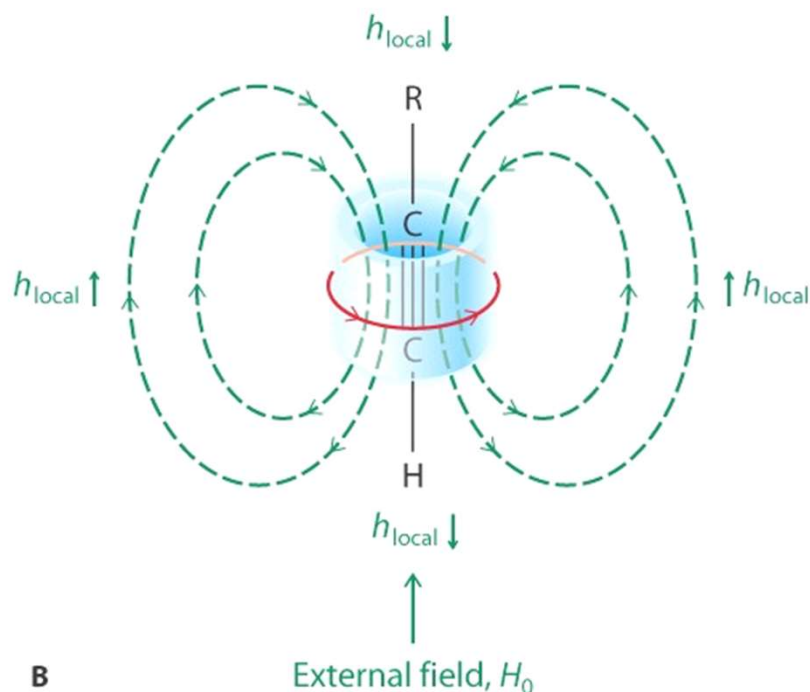


Le caractère s de l'orbitale hybride du carbone est plus grand que dans le cas des alcènes et des alcanes \Rightarrow l'atome de carbone devient plus riche en électrons

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

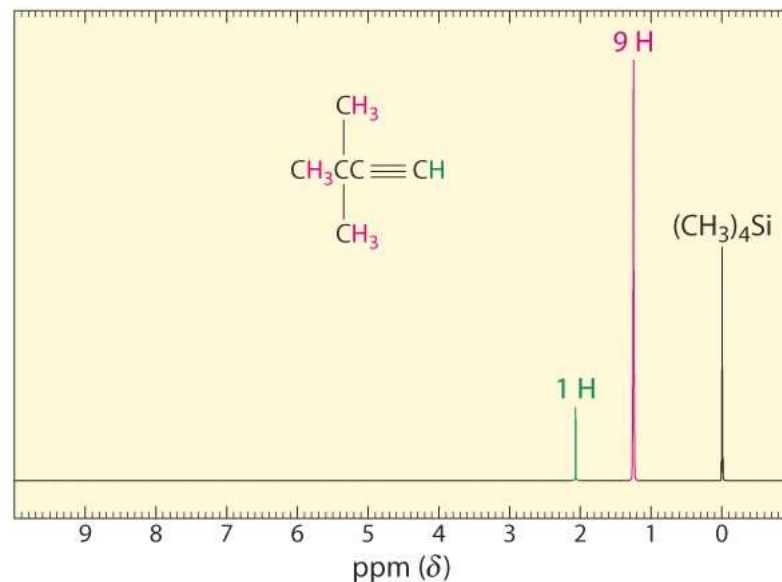


Spectroscopie RMN



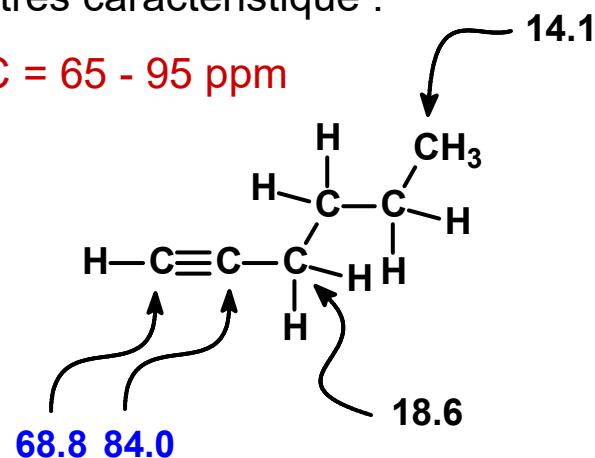
Aux abords de protons alcyaniques, le champ magnétique local s'oppose au champ externe H_0
 ➡ effet de blindage qui annule le déblindage du à l'effet électroattracteur du carbone sp .

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

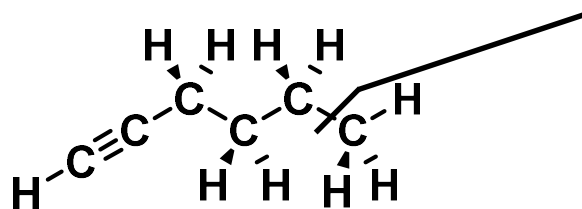
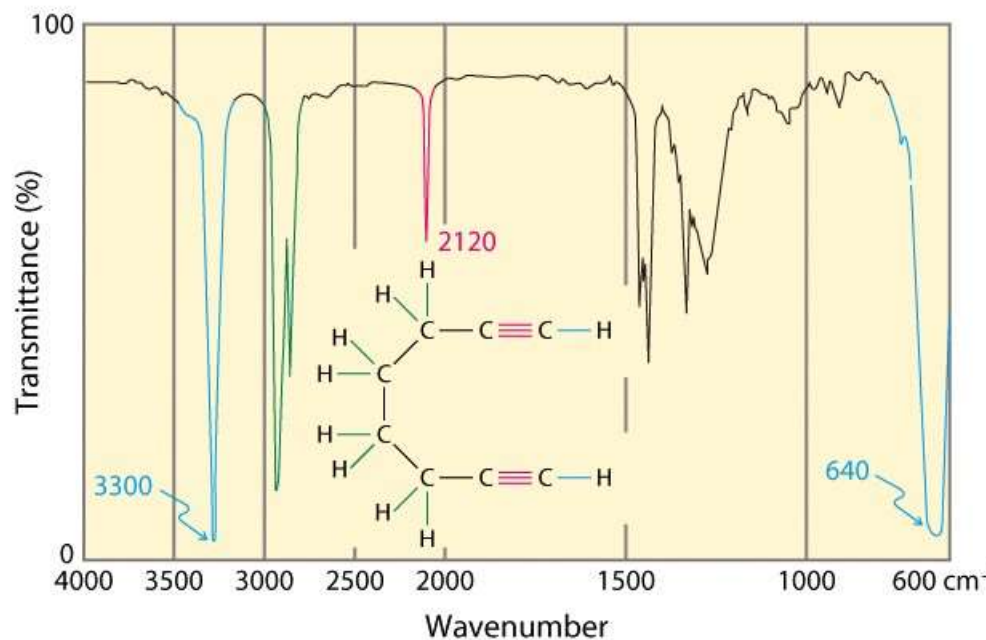


Le déplacement des carbones acétyléniques est très caractéristique :

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

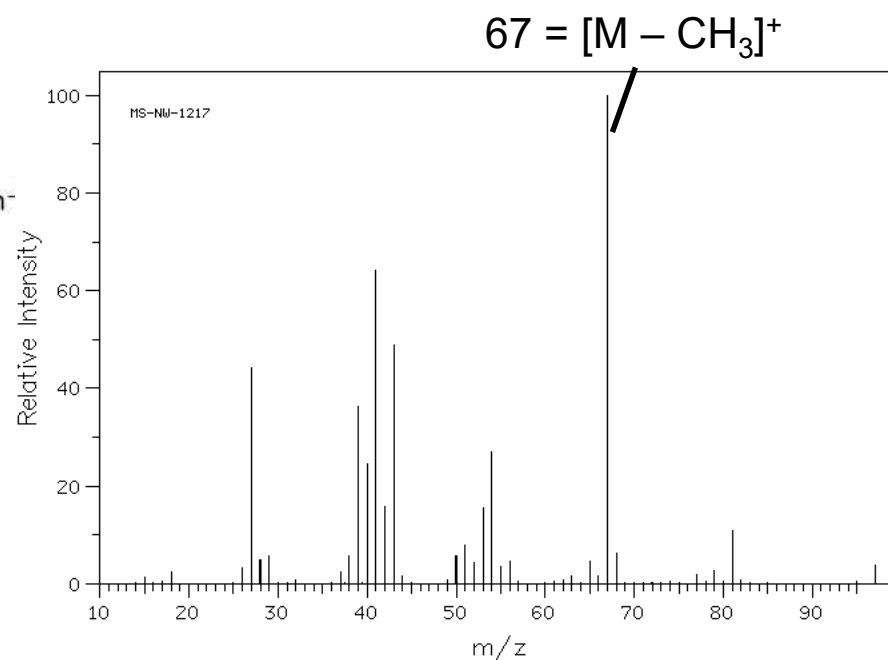


Spectroscopie infra-rouge

*Bandes de stretching caractéristiques*

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

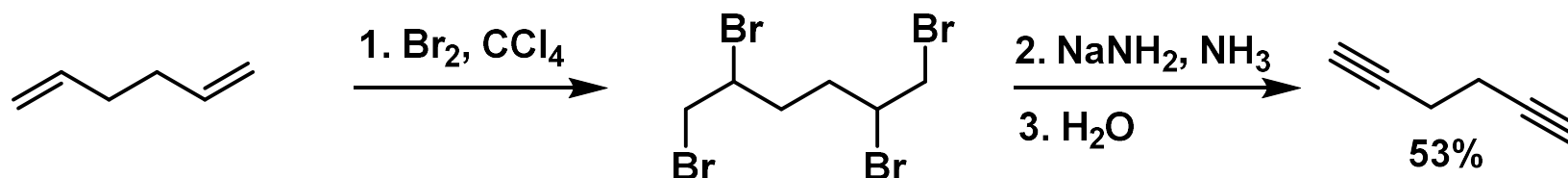
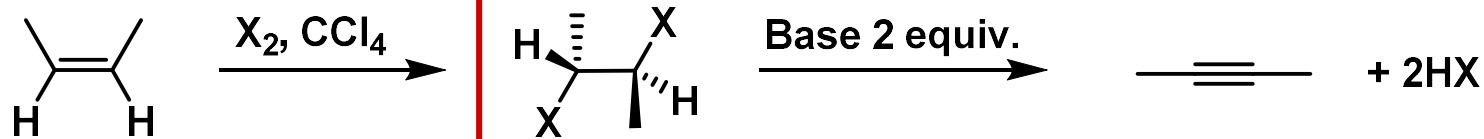
$$\nu(\text{C}_{\text{sp}}-\text{C}_{\text{sp}}) = 2120 \text{ cm}^{-1}$$



4.2.2 Chimie des alcynes

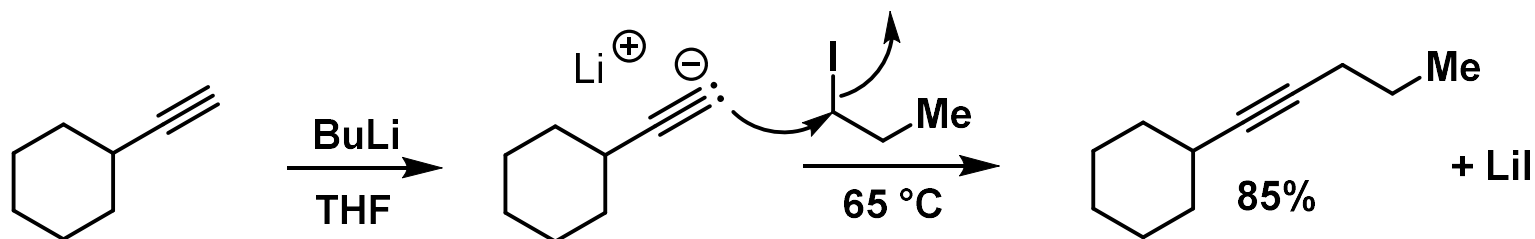
Synthèse/Origine

1) Elimination à partir de composés dihalogénoalcanes



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

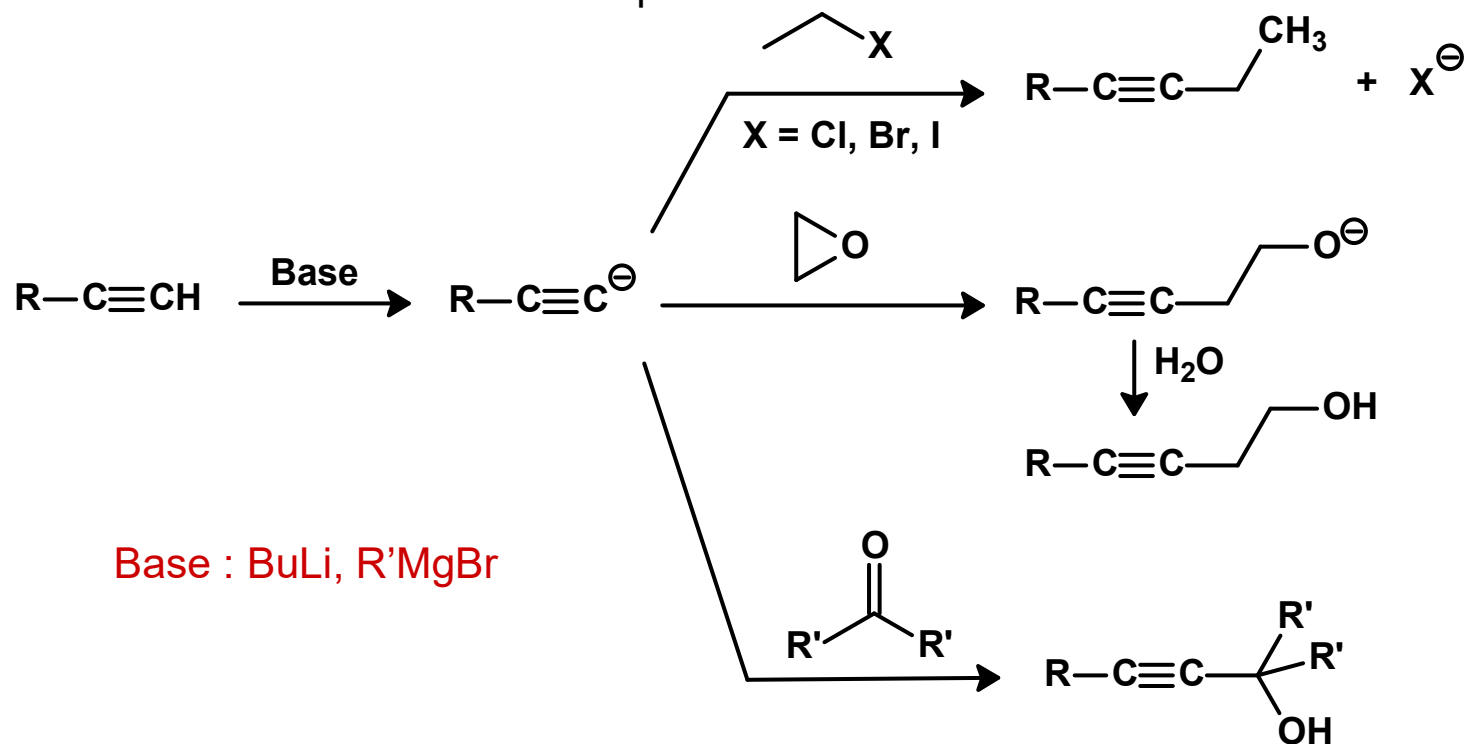
└─ halogénoalcanes, époxydes, carbonyles



alcyne terminal

alcyne interne

➡ Addition sur des réactifs électrophiles



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

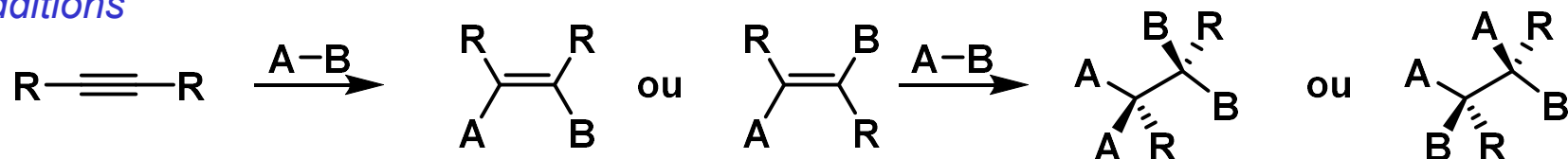
4.2.3 Chimie des alcynes

Réactions avec les alcynes

Bibliography:

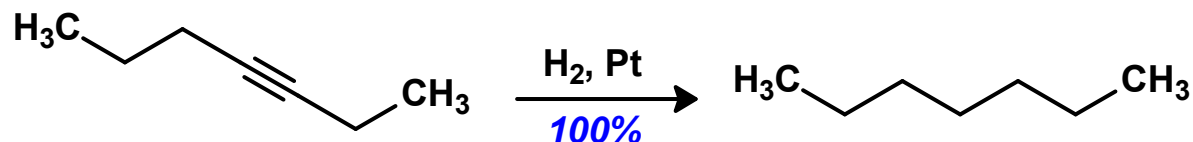
- Vollhardt 6th ed., Ch. 13

Additions



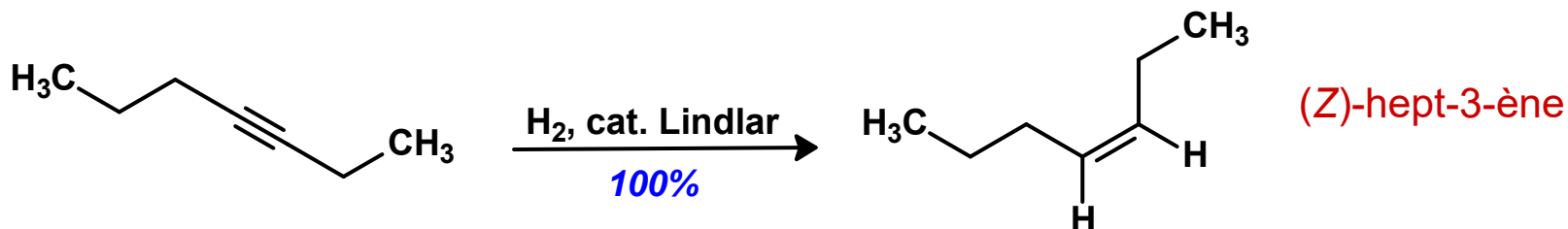
Hydrogénation des alcynes

mêmes conditions que pour les alcènes \Rightarrow réduction complète



Réduction partielle

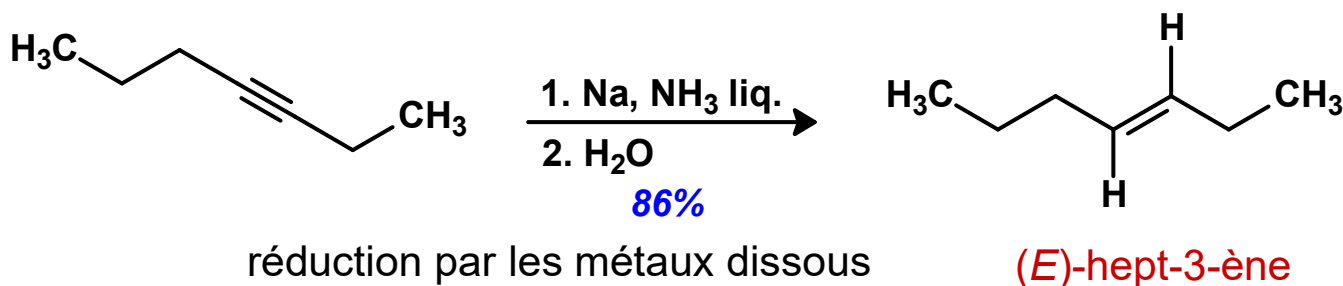
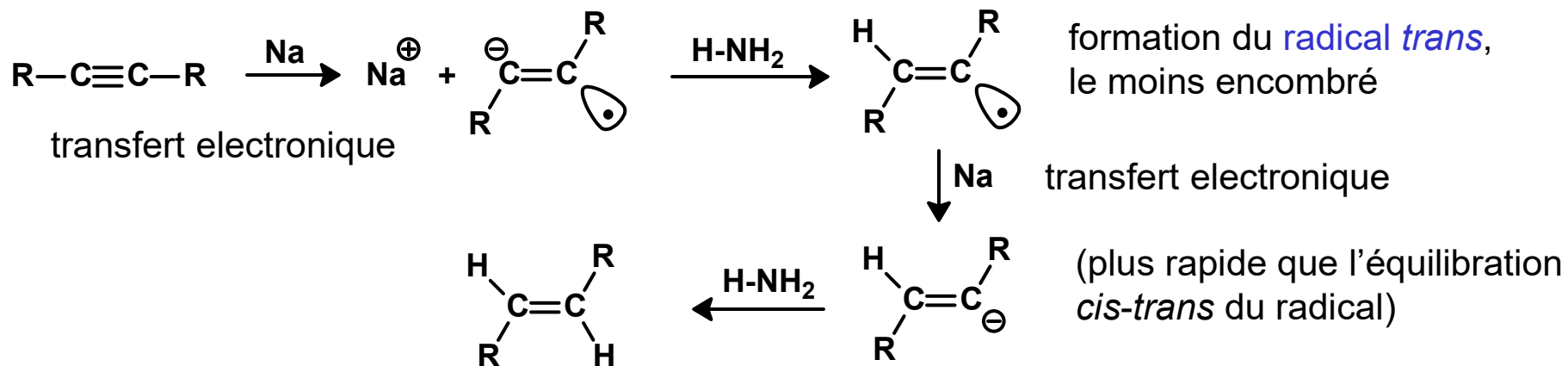
Utilisation d'un catalyseur métallique modifié : possibilité de s'arrêter au stade de l'alcène



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

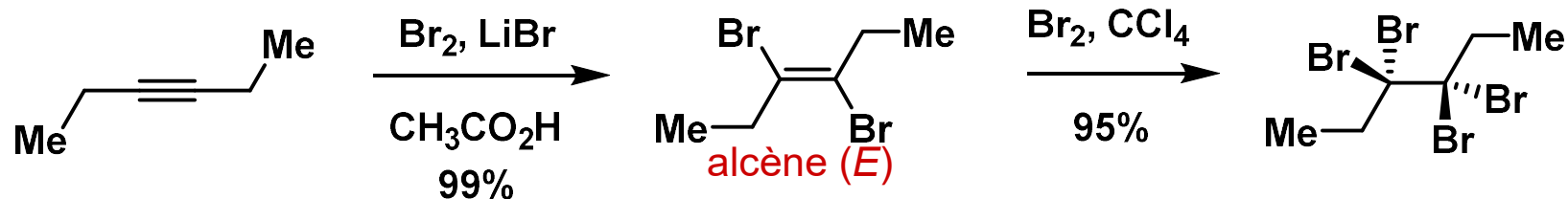
Hydrogénation des alcynes

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

*Mécanisme*

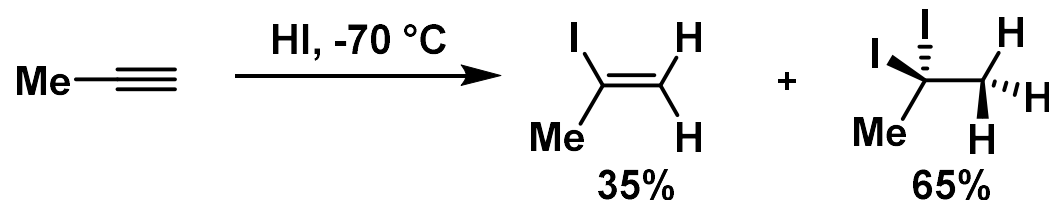
Halogénéation

➡ possibilité de s'arrêter au stade du dihalogénoalcène

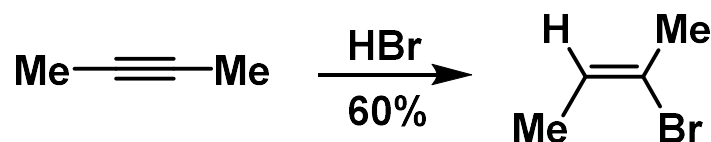


Addition d'acides de type HX

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

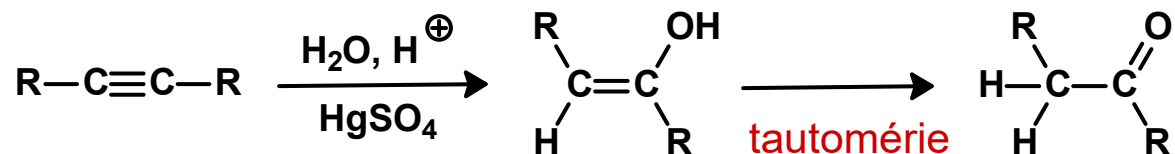


La **régiosélectivité** suit la règle de Markovnikov : formation du cation le plus substitué.



mode d'addition *anti*

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 méthyl cétones
- ➡ Les alcynes non symétriques conduisent à un mélange de cétones

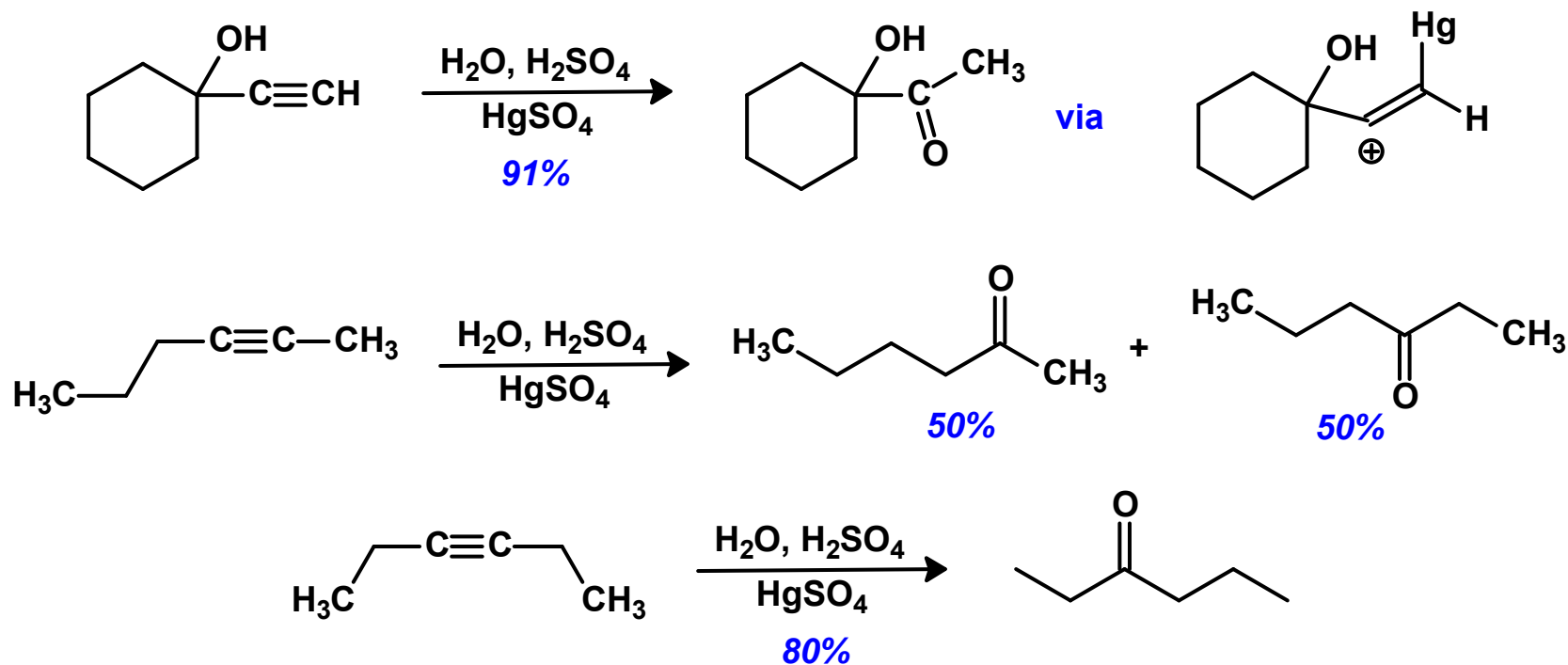
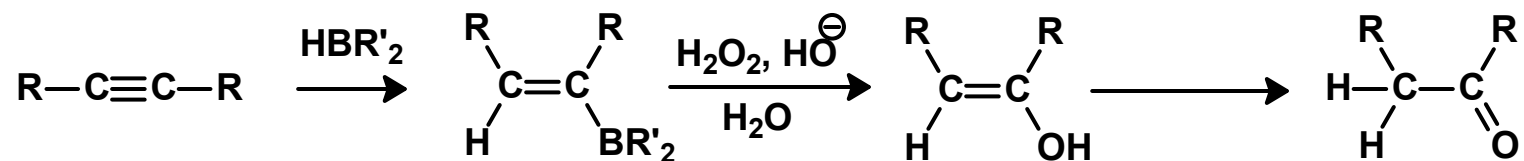
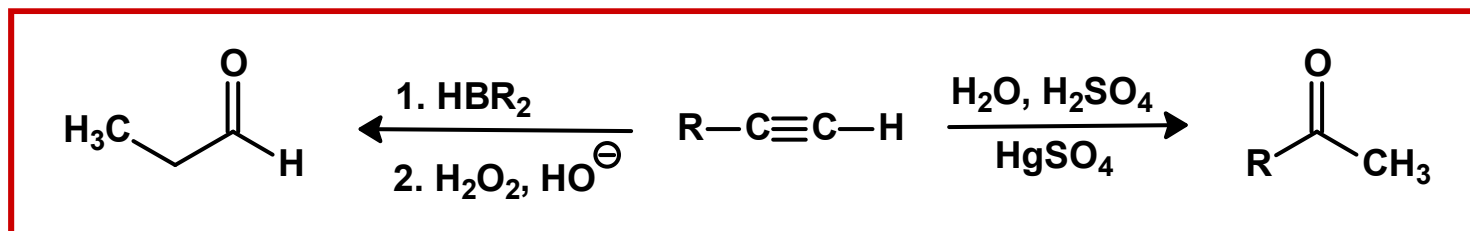
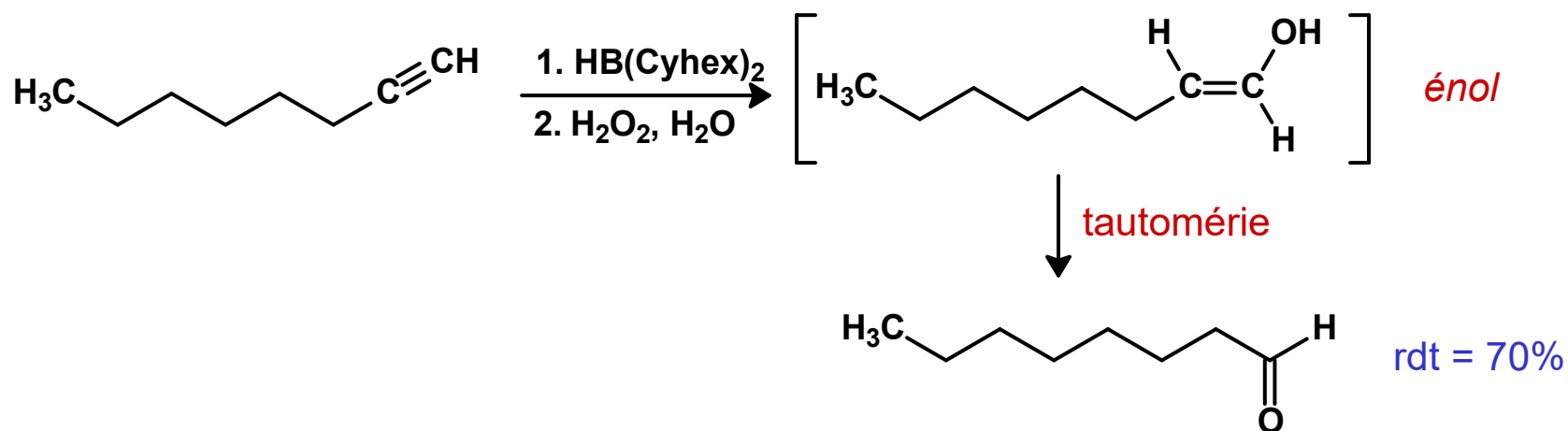
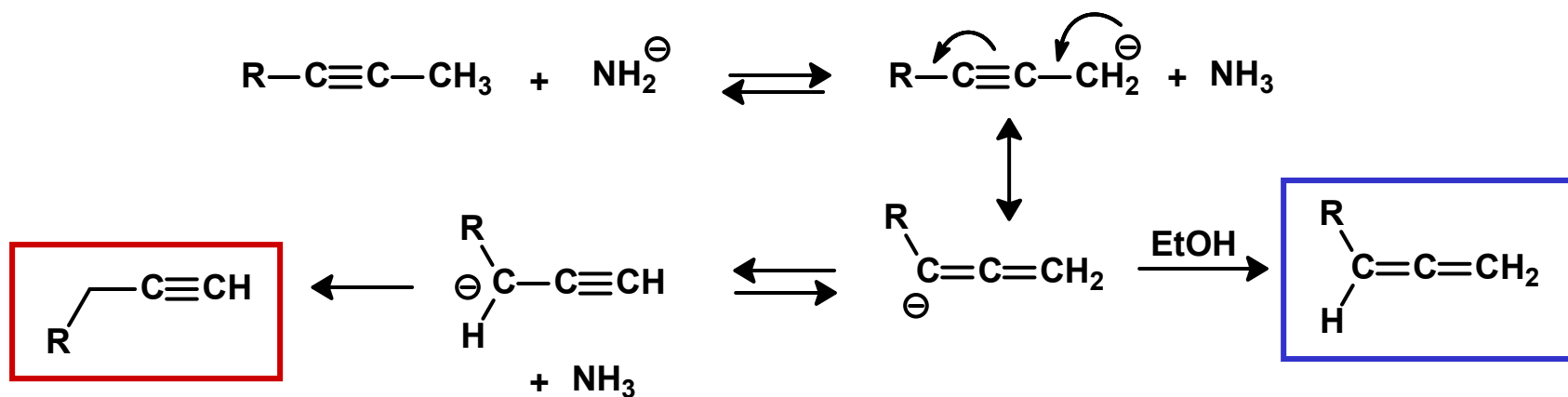


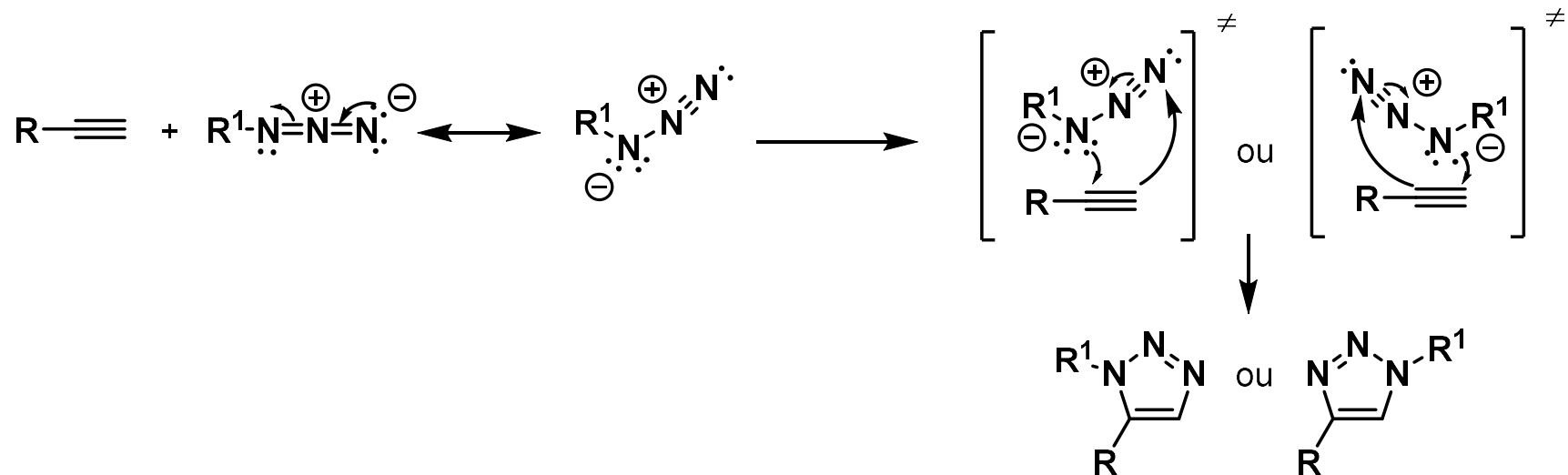
Schéma général



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







Les cycloadditions [3,2] des alcynes avec les azoture sont similaires à la réaction de l'ozone avec les alcènes est 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

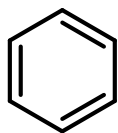
Courte introduction

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

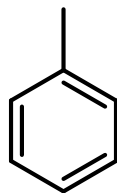
Bibliographie:

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

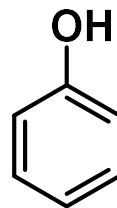
Dérivés du benzène



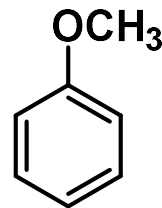
benzène



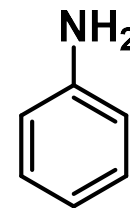
toluène



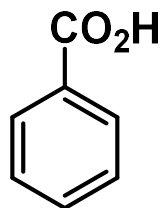
phénol



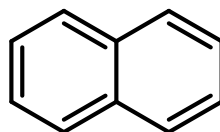
anisole



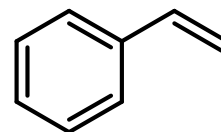
aniline



acide benzoïque

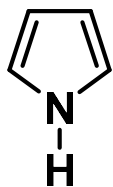


naphtalène

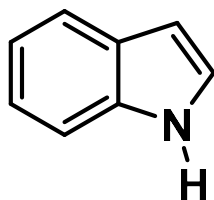


styrène

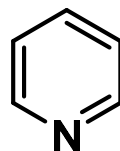
Hétérocycles



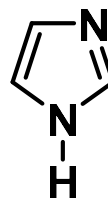
pyrrole



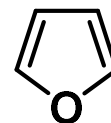
indole



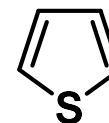
pyridine



imidazole

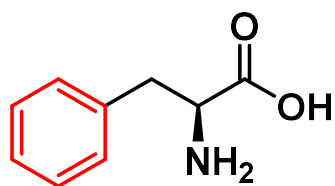


furane

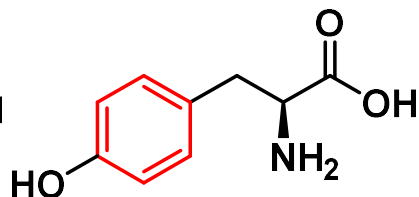


thiophène

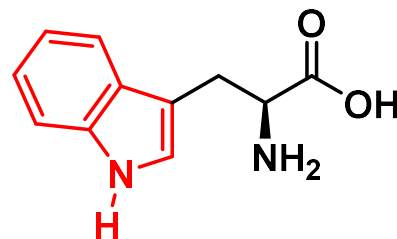
Acides aminés naturels



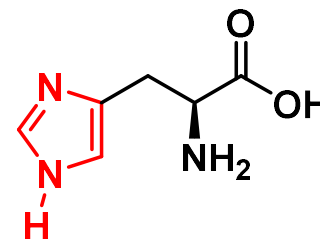
phénylalanine



tyrosine

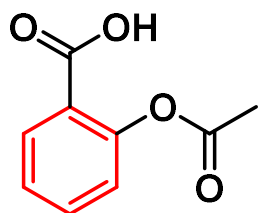


tryptophane

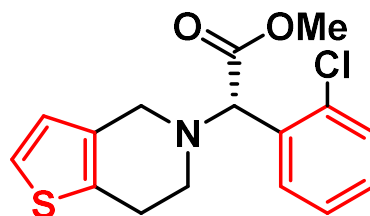
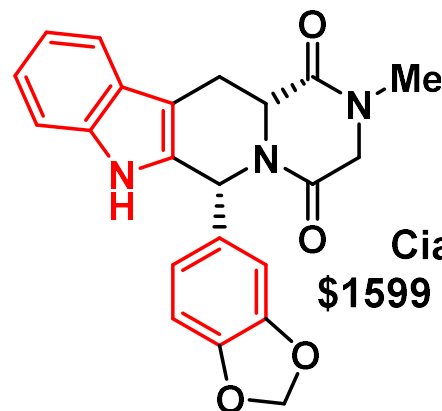
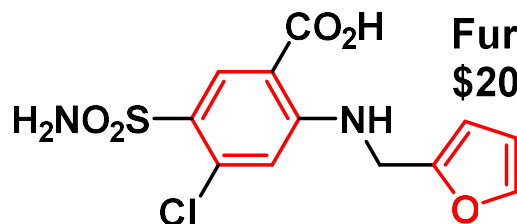
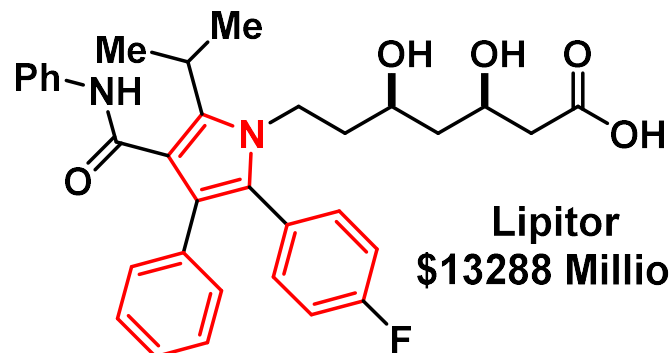


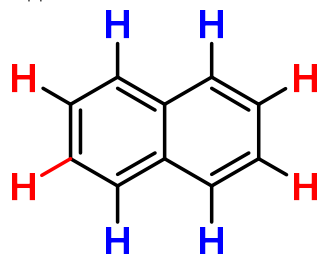
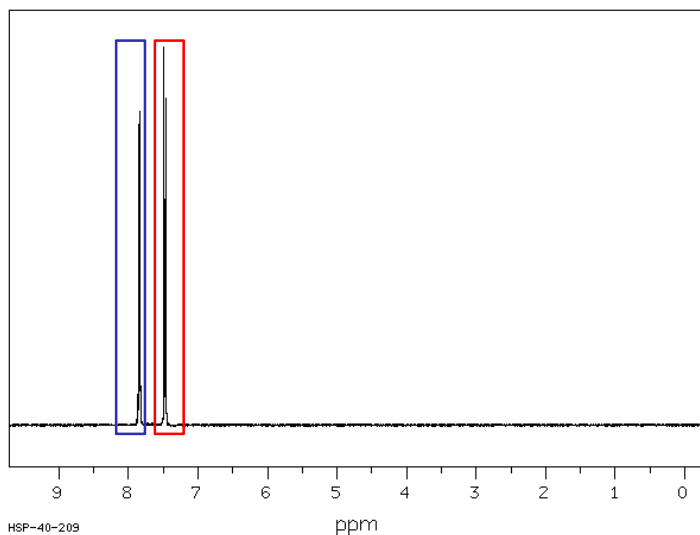
histidine

Médicaments

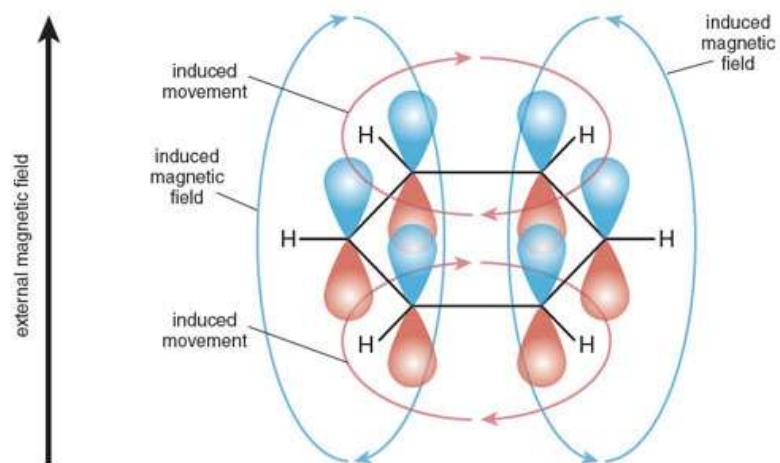
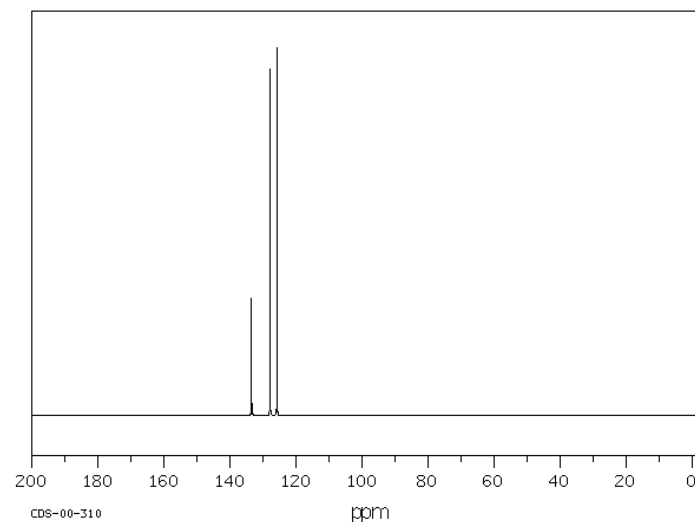


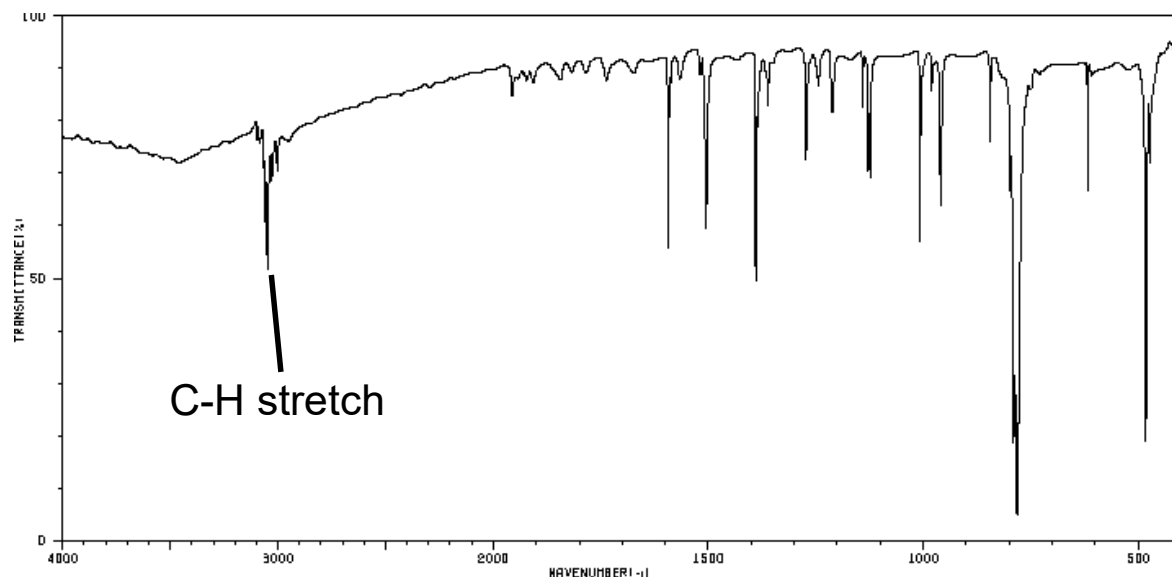
acetylsalicylic acid (Aspirin)

Plavix
\$9059 MillionCialis
\$1599 MillionFurosemide
\$209 MillionLipitor
\$13288 Million

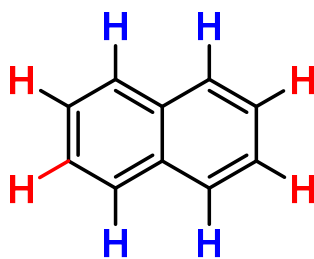
^1H -RMN

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)

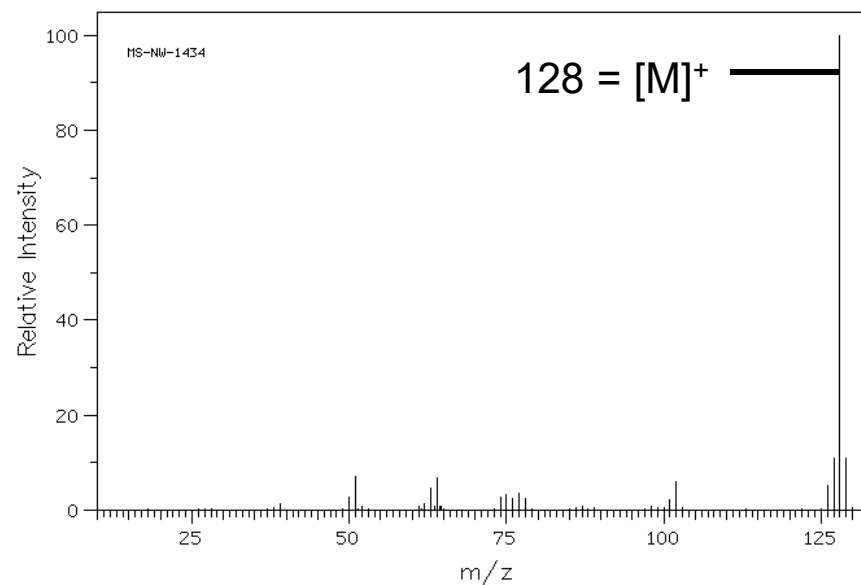
 ^{13}C -RMN



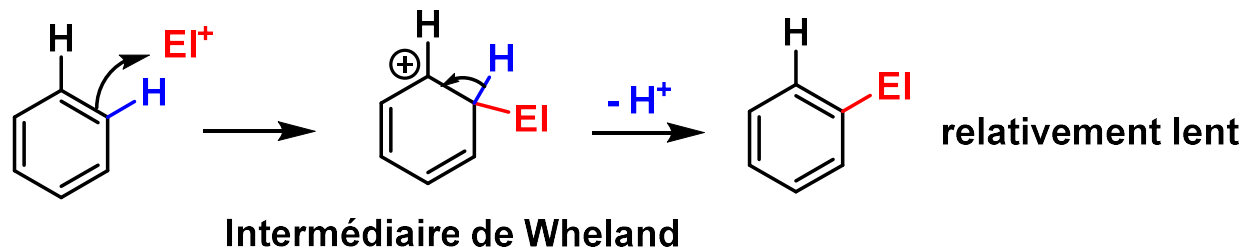
Les spectres IR sont similaires à ceux des alcènes



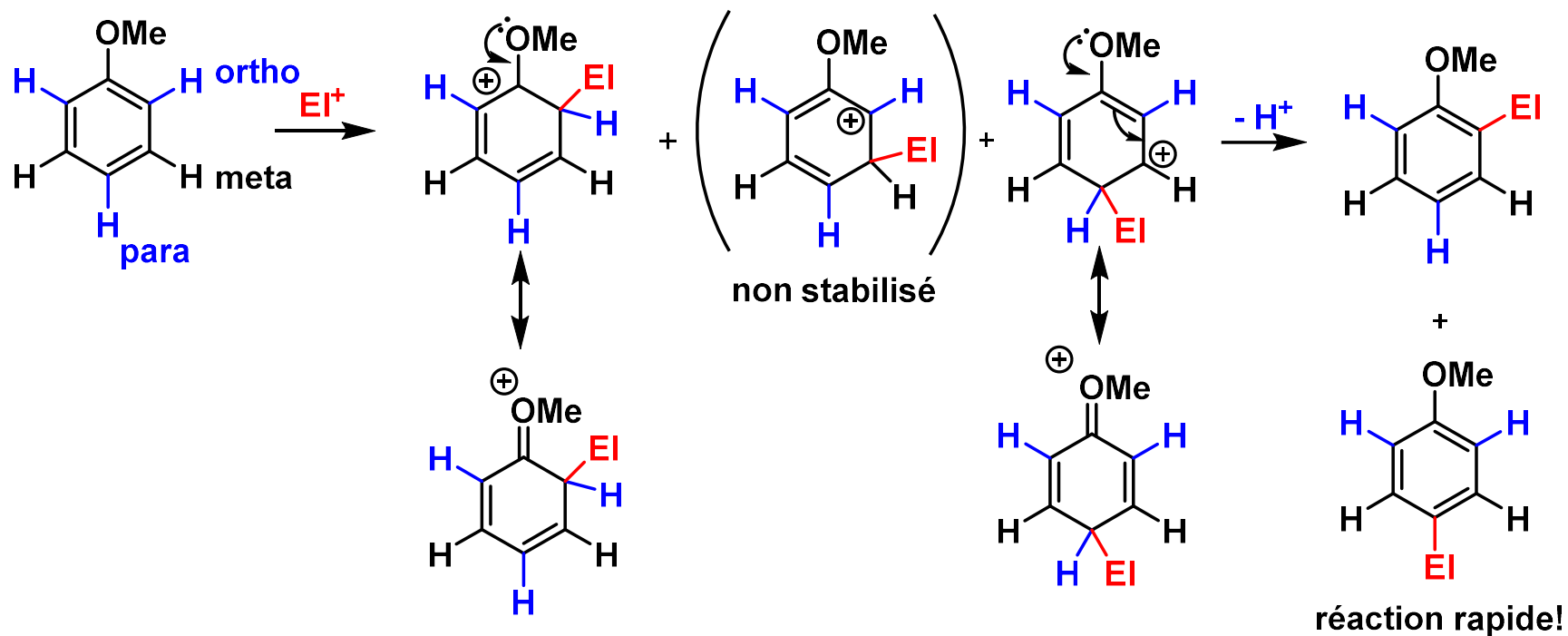
A cause de la stabilité du composé aromatique, seulement peu de fragments sont visibles en masse



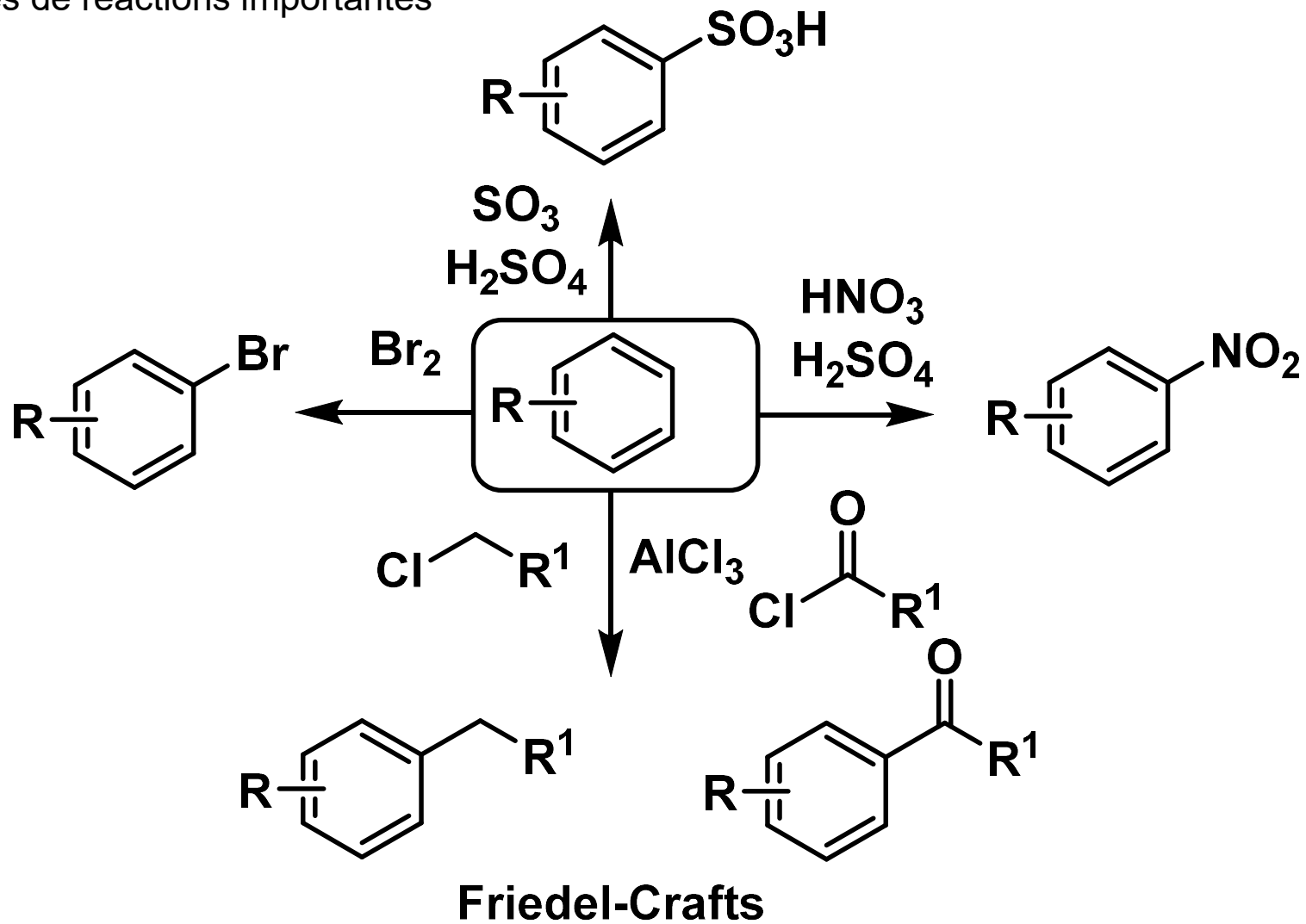
Benzène



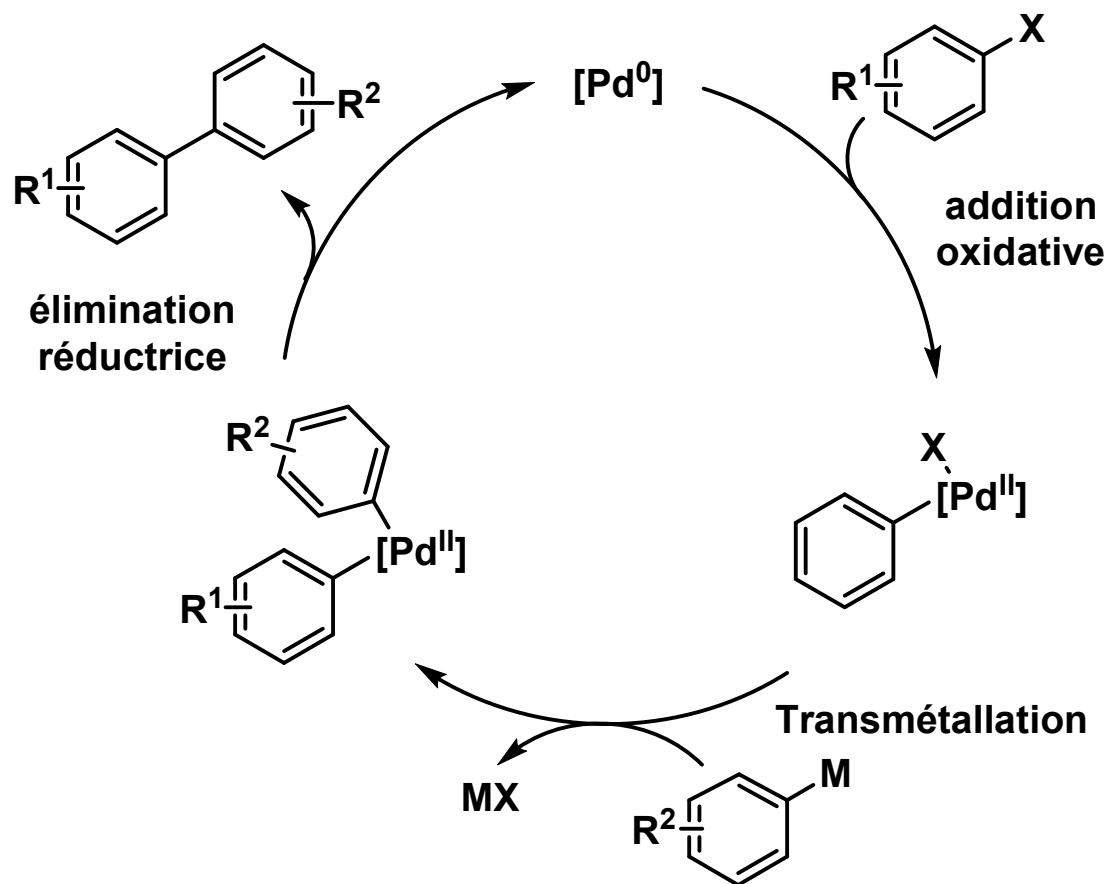
Benzène substitué



Exemples de réactions importantes



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: hydrogénation 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